

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES

PAR
LUCIE CHERPOZAT

UTILISATION DES ULTRASONS COMME PRÉTRAITEMENT À UN PROCÉDÉ
DE PYROLYSE CONVENTIONNELLE

MAI 2018

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

MAITRISE EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES (Msc. A.)

Programme offert par l'Université du QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

L'UTILISATION DES ULTRASONS COMME PRÉTRAITEMENT À UN
PROCÉDÉ DE PYROLYSE CONVENTIONNELLEPAR
LUCIE CHERPOZAT**Cette maîtrise a été dirigée par :**

Eric Loranger, Ph.D., ing.

UQTR

Directeur de recherche, grade

Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Claude Daneault, Ph.D, chimie.

UQTR

Codirecteur de recherche, grade

Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Jury d'évaluation de la thèse :

Eric Loranger, Ph.D., ing.

UQTR

Prénom et nom, grade

Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Bruno Chabot, Ph.D, ing.

UQTR

Prénom et nom, grade

Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

André Lajeunesse, Ph.D, chimie

UQTR

Prénom et nom, grade

Institution à laquelle se rattache l'évaluateur

Mémoire soumis le : 23/05/2018

Avant-propos

Du plus loin que je me souviens, les sciences m'ont toujours fascinées car avec elles, le savoir et la compréhension du monde qui nous entoure apportent des réponses que tout enfant se pose en grandissant. Et comme beaucoup d'entre eux, j'étais très curieuse! Je voulais connaître les étoiles, savoir comment se forme les nuages, tant de questions qui ont trouvées des réponses grâce aux émissions de télévision « C'est pas sorcier » ou encore les reportages découvertes sur France 5 que je regardais tous les midis. Autant d'émissions qui m'ont données le goût des sciences, dès mon plus jeune âge. C'est fort logiquement que je me suis dirigée vers une filière scientifique dès que j'en ai eu l'occasion. Le choix de la chimie plus particulièrement, s'est fait quelques années plus tard, lorsque j'ai réalisé l'importance que celle-ci avait dans la vie de tous les jours mais aussi le nombre incroyable de possibilités qu'elle offre notamment dans le domaine des cosmétiques! C'est pourquoi j'ai choisi de commencer ma vie universitaire par un diplôme en chimie générale puis une licence professionnelle en formulation. Cette dernière année, nous offre la possibilité de parfaire nos compétences au travers d'un stage en entreprise, or une occasion qui ne se refuse pas s'est présentée par la proposition d'un stage dans un laboratoire du Québec. Je revois encore ma professeure de l'époque nous annoncer cette nouvelle et précisant qu'il n'y a qu'une place. J'ai su à ce moment-là que c'était pour moi. Sans même en parler à mes parents, je me suis dirigée à la fin du cours dans le bureau de la responsable des échanges à l'international afin de lui faire part de mon envie et de mon intention de faire ce stage. Bien que celui-ci n'entraînait pas totalement dans la suite de mon projet d'avenir, quelque chose au fond de moi m'interpellait. J'ai ainsi pris l'avion en mars 2015 vers Montréal et son froid polaire! Malgré des conditions climatiques pas des plus attrayantes, ces 4 mois passés à l'UQTR m'ont donné le goût d'y revenir au plus vite, et suite au très bon stage effectué, le professeur Loranger m'a proposé de poursuivre mon aventure au Québec au travers d'une maîtrise en science et génie sur les matériaux lignocellulosiques. Un sujet bien loin de mes envies premières (cosmétique), mais qui m'offrait ici l'opportunité de travailler sur un sujet novateur, pleinement encré dans le contexte actuel. À travers ce sujet, je contribue à ma façon à un avenir plus propre et plus sains à la fois pour l'Homme et pour la planète.

Remerciements

Bien qu'une maîtrise soit moins fastidieuse qu'un doctorat, il n'en reste pas moins que le soutien et l'aide que l'on peut recevoir pendant ces deux années sont très importants en particulier dans la recherche où il ne faut jamais baisser les bras, même quand rien ne fonctionne comme on le souhaiterait. C'est pourquoi j'aimerais commencer par remercier mon directeur et mon co-directeur, les Docteurs Éric Loranger et Claude Daneault pour m'avoir accompagné tout au long de ce projet mais aussi pour m'avoir fait confiance dès le départ. Cela m'a permis de prendre plus d'assurance en moi et de pleinement entreprendre la tâche qu'il m'avait confiée.

J'aimerais également remercier tous les membres du Centre de Recherches sur les Matériaux Lignocellulosiques de l'Université du Québec à Trois-Rivières qui ont été très accueillant et toujours prêt à aider. Plus particulièrement, j'aimerais remercier Mme Isabelle Boulan pour l'aide précieuse qu'elle m'a apporté au cours de ces deux années mais aussi pour la bonne humeur qu'elle apporte avec elle. J'aimerais également remercier M. David Myja, qui a toujours su répondre présent, sans oublier Mme Céline Leduc pour ses conseils et sa bonne humeur.

Je tiens également à souligner l'appui du CRSNG (Conseil de Recherches en Sciences naturelles et en Génie du Canada) pour le financement de mes recherches.

Puisqu'il est coutume de garder le meilleur pour la fin, j'aimerais remercier mon conjoint Benoît Bideau et bien évidemment ma famille. Grâce à leur précieux soutien et leurs encouragements, j'ai pu mener à bien des projets qui me tenaient à cœur. Depuis toujours, mes parents m'ont encouragé dans toutes les démarches que j'ai entreprises, même si parfois, cela signifiait que je devais m'éloigner d'eux. Benoît à quant à lui était un grand atout car il m'a poussé à donner le meilleur de moi-même en toute circonstance, tout en rendant cette aventure dès plus agréable. C'est grâce à eux que j'en suis ici aujourd'hui! Un grand merci à eux!!

Mai 2018

Résumé

Depuis plusieurs années, l'industrie forestière canadienne cherche à se diversifier afin de faire face à la baisse constante du marché traditionnel des pâtes et papiers. En effet, l'utilisation accrue des médias numériques, ainsi que l'émergence de l'industrie papetière en Chine, ont conduit à une diminution des marchés papetiers canadiens. Afin de relancer cette industrie, les recherches se concentrent sur de nouvelles utilisations du bois, c'est le cas notamment de la conversion thermochimique de la biomasse forestière. En ce sens, de nombreuses technologies sont déjà disponibles comme la gazéification, la carbonisation, la torréfaction ou encore la pyrolyse. Toutefois, c'est cette dernière qui présente le plus d'intérêts aux yeux des industriels, puisqu'elle conduit à l'obtention de bio-huile qui constitue une formidable source de carbone et donc d'énergie. De plus, ce procédé s'inscrit pleinement dans un contexte de développement durable, avec pour objectif la substitution des combustibles fossiles. Les raisons économiques et l'aspect environnemental sont d'autant plus de motivation qu'ils tendent ainsi à favoriser l'émergence de ces procédés, en quête de cet or «vert».

Toutefois, les rendements obtenus en huiles sont encore trop faibles pour être économiquement viable à l'échelle industrielle. La pyrolyse du bois est donc au centre de nombreuses attentions afin d'optimiser l'ensemble des facteurs influençant ces rendements. En ce sens, plusieurs procédés de pyrolyse ont été développés (pyrolyse lente, rapide et flash) pour répondre aux différentes demandes. Dans notre cas, nous nous sommes penchés sur la pyrolyse lente qui s'avère plus facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire. Ce procédé, déjà largement décrit dans la littérature, n'offre cependant pas les meilleures dispositions pour l'obtention d'huile avec de hauts rendements (~75%). Nous cherchions donc une nouvelle technique qui constituerait une aide à la pyrolyse pour augmenter le rendement en huile rendant cette dernière plus attrayante d'un point de vue économique. Il se trouve que le professeur Loranger, directeur de recherche pour ce mémoire, étudie depuis de nombreuses années la technologie novatrice des ultrasons et leurs plus-values. Notamment à travers leur utilisation pour la production de nanocellulose oxydée par TEMPO, une base biosourcée pour divers composites. C'est pourquoi nous avons envisagés de coupler la pyrolyse avec des ultrasons à basses et hautes fréquences

afin de favoriser la production de bio-huile. Malheureusement, un obstacle de taille se dresse devant ce couplage, puisqu'aucun matériau composant les sondes ultrasoniques ne peut résister aux très fortes températures maintenues à l'intérieur du réacteur lors d'une pyrolyse. Suite à ce constat nous avons développée une méthode de prétraitement de la biomasse comme alternative. Ce prétraitement peut ensuite s'appliquer aux autres types de pyrolyse pour améliorer leurs rendements en huile.

Notre intérêt s'est porté sur l'utilisation de la sonochimie puisque cette technologie a démontré son potentiel pour hydrolyser la biomasse lignocellulosique, initier des réactions radicalaires oxydantes, extraire la lignine et des matières extractibles du bois. Le prétraitement de la biomasse par ultrasons permet de scinder les liaisons chimiques internes des différents composants du bois (lignine, hémicellulose, cellulose) et par conséquent a une incidence sur la composition des produits de la pyrolyse. Cette technique se veut similaire au craquage catalytique (sans catalyseur) bien connu dans le domaine de la pétrochimie. Ceci est rendu possible grâce aux deux effets que les ultrasons peuvent générer: mécanique à basse fréquence et chimique à haute fréquence. Le pouvoir d'oxydation des radicaux libres produits par les ultrasons en milieu aqueux permet de fractionner les molécules complexes en molécules d'intérêt.

Toutefois, très peu d'études ont été réalisées sur le sujet. C'est pourquoi, ce projet de recherche a pour but d'étudier les effets d'un prétraitement du bois par les ultrasons en vue d'une pyrolyse. Nous avons évalué la quantité et la qualité des huiles pyrolytiques. Pour suivre cette évolution, le contenu des bio-huiles sera analysé par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) et classé en 5 familles différentes (légers, acides, alcools, cétones et phénols).

Dans un premier temps, un travail préliminaire a été réalisé pour déterminer les conditions opératoires optimum concernant le temps, les fréquences et la puissance afin d'obtenir le rendement en huile le plus élevé. Afin de balayer l'ensemble des effets mécaniques et chimiques les fréquences étudiées ont été comprises entre 40 et 170 kHz.

Les résultats de cette recherche sont très encourageants puisque nous avons obtenu une augmentation significative du rendement en huile grâce à une combinaison des effets

mécaniques et chimiques des ondes ultrasonores. L'analyse par GC n'a montré aucun changement significatif dans la composition des huiles, ce qui est intéressant pour l'adaptation de ce traitement à des procédés déjà existants puisque les produits finaux ne sont pas modifiés. Ces résultats font d'ailleurs l'objet d'un premier article accepté par la revue scientifique *Journal of Analytical and Applied pyrolysis* en juillet 2017. Une deuxième étude a montré l'influence de la température en synergie avec les ultrasons pour optimiser l'efficacité du traitement. Ces résultats font l'objet d'une soumission d'article scientifique dans le journal scientifique *Ultrasonic Sonochemistry*. Enfin, nous avons réalisé une première étude de la viabilité de ce traitement lors d'un passage à l'échelle pilote. Bien que les résultats ne soient pas ceux attendus, cette étude a permis de cibler les limitations du traitement pour la mise à l'échelle. Ces résultats ont été soumis au journal scientifique *Chemical Engineering Journal*. Pour la poursuite de ce projet de recherche, la prochaine étape est l'étude de l'influence des différents paramètres du traitement à l'échelle pilote pour parvenir aux mêmes efficacités que celles obtenues à l'échelle du laboratoire.

Mots Clés : Pyrolyse, ultrasons, prétraitement, sonochimie, huile pyrolytique.

Table des Matières

Avant-propos.....	iii
Remerciements.....	iv
Résumé	v
Liste des Figures	xiii
Liste des Tableaux.....	xvi
Liste des Équations	xvii
Liste des Abréviations.....	xviii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Problématique	1
1.2 Approche.....	2
1.3 Objectifs.....	2
Chapitre 2 - Revue de la littérature	3
2.1 La biomasse lignocellulosique.....	3
2.1.1 La cellulose	3
2.1.2 Les hémicelluloses.....	4
2.1.3 Les lignines.....	5
2.2 Valorisation des ressources lignocellulosiques.....	6
2.2.1 Transformations biochimiques	7
2.2.1.1 La méthanisation	7
2.2.1.2 La fermentation alcoolique	9
2.2.2 Transformation thermique	9
2.2.3 Transformations thermochimiques	10
2.2.3.1 La liquéfaction	10
2.2.3.2 La gazéification.....	12
2.3 La pyrolyse	14

2.3.1	Aspects fondamentaux de la pyrolyse	15
2.3.2	Procédé de pyrolyse.....	19
2.3.3	Produits de la pyrolyse de la biomasse	20
2.3.3.1	Gaz de synthèse.....	20
2.3.3.2	Biocharbon	20
2.3.3.3	Huiles pyrolytiques	21
2.3.4	Traitements en vue d'une pyrolyse.....	24
2.3.4.1	Traitements physiques.....	24
2.3.4.2	Traitements thermiques.....	25
2.3.4.3	Traitements chimiques	26
2.3.4.4	Traitements biologiques	28
2.3.5	Applications et limites d'une pyrolyse de biomasse.....	28
2.4	Les ultrasons	29
2.4.1	Historique	29
2.4.2	Généralités	30
2.4.3	La cavitation	31
2.4.3.1	Généralités.....	31
2.4.3.2	Les bulles de cavitation.....	31
2.4.3.3	Facteurs influents	36
2.4.4	L'utilisation des ultrasons sur la biomasse lignocellulosique.....	41
2.4.5	Applications des ultrasons	42
2.5	Bilan de la revue de littérature	45
	Chapitre 3 - Matériels et méthodes	47
3.1	Matériels	47
3.1.1	Matière première.....	47
3.1.2	Pyrolyseur à l'échelle du laboratoire	47
3.1.3	Équipements ultrasoniques	49
3.1.3.1	Bain ultrasonique	49
3.1.3.2	Sonoréacteur à l'échelle pilote	50
3.2	Méthodes.....	51
3.2.1	Calculs du rendement des produits de la pyrolyse.....	51
3.2.2	Bilan énergétique	52

3.2.3	Schéma descriptif sommaire de la méthodologie expérimentale.....	53
Chapitre 4 - Article scientifique I.....		55
4.1	Avant-Propos	55
4.2	Résumé.....	56
4.3	Abstract	56
4.4	Introduction.....	57
4.5	Experimental.....	59
4.5.1	Wood chips	59
4.5.2	Ultrasonic bath.....	60
4.5.3	Ultrasonic treatment.....	60
4.5.4	Thermal treatment.....	62
4.5.5	Lab-scale pyrolyser.....	62
4.5.6	GC analysis	63
4.5.7	Experimental process diagram.....	64
4.6	Result and discussion.....	64
4.6.1	Ultrasounds frequency effect on bio-oil yield	65
4.6.2	Soaking treatment and frequency combinaison effect on the bio-oil yield.....	66
4.6.3	Bio-oil composition	68
4.6.4	Water temperature effect on the bio-oil yields	69
4.6.5	Treatment time combinaison optimization	70
4.6.6	Ultrasound power effects on the bio-oil yield	72
4.6.7	Ultrasound application mode effects on the bio-oil yield.....	73
4.7	Conclusions.....	74
4.8	Acknowledgement	75
4.9	References.....	76
Chapitre 5 - Article scientifique II		80
5.1	Avant-Propos	80
5.2	Résumé.....	81
5.3	Abstract.....	82
5.4	Introduction.....	82

5.5	Materiel and methods.....	84
5.5.1	Wood chips	84
5.5.2	Ultrasonics	85
5.5.2.1	Ultrasonic bath	85
5.5.2.2	Ultrasonic treatment	86
5.5.3	Lab-scale pyrolyser.....	87
5.5.4	Experimental process diagram.....	88
5.5.5	Wood chips characterization.....	88
5.5.5.1	Chemical composition.....	88
5.5.5.2	Thermogravimetric analysis (TGA).....	89
5.5.5.3	Scanning electron microscopy (SEM)	89
5.5.6	Bio-oil analysis	90
5.5.6.1	GC analysis	90
5.6	Results and Discussion	90
5.6.1	Temperature effect on pyrolysis product yields	90
5.6.2	Elemental analysis	92
5.6.3	Thermal decomposition	93
5.6.4	Samples morphology	94
5.6.5	Bio-oils chemical composition	97
5.7	Discussion.....	98
5.8	Conclusions.....	99
5.9	Acknowledgement	100
5.10	References.....	101
	Chapitre 6 - Article scientifique III.....	104
6.1	Avant-Propos	104
6.2	Résumé.....	105
6.3	Abstract.....	105
6.4	Introduction.....	106
6.5	Experimental.....	108
6.5.1	Wood chips	108
6.5.2	Ultrasonic equipment.....	108
6.5.2.1	Ultrasonic bath	108

6.5.2.2	Pilot scale unit (PSU)	109
6.5.2.3	Treatments	110
6.5.3	Lab-scale pyrolyser	110
6.5.4	Characterization	112
6.5.4.1	Bio-oil GC Analysis	112
6.5.4.2	Chemical composition	112
6.5.4.3	X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS)	113
6.5.4.4	Thermogravimetric analysis (TGA)	113
6.5.4.5	Scanning electron microscopy (SEM)	113
6.5.5	Experimental diagram	114
6.6	Results and discussion	114
6.6.1	Bio-oil yield	114
6.6.2	Bio-oil chemical composition	117
6.6.3	Wood chemical composition	118
6.6.4	Thermal stability	119
6.6.5	Surface morphology	120
6.7	Conclusions	122
6.8	Aknowledgement	123
6.9	References	123
Chapitre 7 - Résultats complémentaires		126
7.1	Étude économique	126
Synthèse et conclusion		128
Publications reliées à la maîtrise		131
Bibliographie		132

Figure 3-1 : De la gauche vers la droite, copeaux de bois une fois lavés et séchés, après un premier broyage, de taille désirée	47
Figure 3-2 : Schéma du montage de pyrolyse à l'échelle du laboratoire utilisé pour cette étude (haut) et sa photo (bas)	48
Figure 3-3 : Représentation schématique d'un bain à ultrasons modèle BT90 de Ultrasonic Power Corporation (USA)	50
Figure 3-4 : Représentation schématique du sonoréacteur à l'échelle pilote et de la disposition des filets à l'intérieur du tube ultrasonique	51
Figure 3-5 : Diagramme expérimental	54
Figure 4-1 : Schematic diagram of the laboratory-scale pyrolyser	63
Figure 4-2 : Experimental process diagram	64
Figure 4-3 : Effect of 40, 68 and 170 kHz ultrasound frequencies on bio-oil yield compared to untreated wood	65
Figure 4-4 : Effect of soaking treatment and 40 and 170 kHz ultrasound frequencies on the bio-oil yield.	67
Figure 4-5 : Bio-oil compositions for a few ultrasonic treatments	68
Figure 4-6 : Ultrasonic bath temperature effect on bio-oil yield	70
Figure 4-7 : Effect of different time combinations on the bio-oil yields.....	71
Figure 4-8 : Ultrasound power effects on bio-oil yield.....	73
Figure 4-9 : Ultrasound application mode effect on the bio-oil yield.....	74
Figure 5-1 : Schematic representation of the ultrasonic bath model BT90 from Ultrasonic Power Corporation (USA)	85
Figure 5-2 : Schematic diagram of the laboratory-scale pyrolyser [18]	87
Figure 5-3 : Experimental process diagram	88
Figure 5-4 : Pyrolysis product yields for control wood, silent, A, B, C, and D treatment.....	91

Figure 5-5 : Thermal degradation curves from TGA analysis of control wood, wood from silent treatment, and wood treated according treatment A, B, C, or D	94
Figure 5-6 : SEM images of wood treated by treatment A (a), treatment B (b), treatment C (c), treatment D (d), control (e), and silent treatment (f) at x250 magnification.....	96
Figure 5-7 : SEM images from control (a, b, c) and treatment D (d, e, f) at x100, x250, and x500 magnification from left to right.	97
Figure 5-8 : Chemical composition of bio-oils from different wood treatment.....	98
Figure 6-1 : Laboratory scale ultrasonic equipment	109
Figure 6-2 : Ultrasonic Pilot Scale Unit.....	110
Figure 6-3 : Schematic diagram of the laboratory-scale pyrolyser	111
Figure 6-4 : Experimental process diagram	114
Figure 6-5 : Pyrolysis product yields of untreated wood, bath treatment and Pilot Scale Unit treatment respectively from left to right.....	115
Figure 6-6 : Pyrolysis product yields (from left to right) of the control and the test in PSU at 500 W, 1000 W and 1500 W.....	116
Figure 6-7: Bio-oil chemical composition	117
Figure 6-8 : Thermal degradation curves of the different woods.....	120
Figure 6-9 : MEB images of untreated wood (a), wood treated in bath (b) and wood treated in the Pilot Scale Unit at 500 W(c), at 1000 W (d) and at 1500 W (e)	122

Liste des Tableaux

Tableau 2-1 : Dégradation des composants du bois lors d'une pyrolyse.....	19
Tableau 2-2 : Méthodes de qualification et quantification de la cavitation et de ses effets secondaires	37
Tableau 2-3 : Exemple de prétraitements ultrasoniques et leurs effets sur la biomasse ainsi que le processus subséquent.....	44
Table 4-1: Ultrasonic treatment conditions (power, frequency, time of exposure) ..	61
Table 5-1: Ultrasonic bath calibrations at different temperatures.....	86
Table 5-2: Definition of treated and untreated woods.	86
Table 5-3: Elemental repartition of carbon (C), Hydrogen (H), Nitrogen (N), Sulphur (S), and Other components in wood chips from different treatments.	92
Table 6-1 : Wood chips elemental analysis of carbon (C), hydrogen (H), oxygen (O), nitrogen (N) and sulfur (S) on untreated wood, bath treated wood and PSU.....	119
Table 6-2 : XPS analysis of untreated wood, bath treated wood and sonotube treated	119
Tableau 7-1: Récapitulatif des énergie nécessaire pour la pyrolyse seule et les traitements ultrasonique optimaux à 1000 et 500 W	126

Liste des Équations

$CH_{1.44}O_{0.66} + 1.4H_2$ 300°C, Cat. $0.4CH_{1.5}O_{0.09} + 0.4CH_4 + 0.2CO_2$	Éq. 2-1	11
$CH_{1.44}O_{0.66} + aCO + bH_2Na_2CO_3$, 300°C $\times CH_{1.17}O_{0.02} + yCO_2 + zH_2O$	Éq. 2-2	12
$CH_{1.44}O_{0.66} + 0.28CO + Na_2CO_3$, 300 °C $\times CH_{1.20}O_{0.25} + 0.28CO_2$	Éq. 2-3	12
$Pb \sim Ph + 0.77\sigma/R$	Éq. 2-4	33
$Fa \times R \approx 3$	Éq. 2-5	33
$Fb \approx 3/R$	Éq. 2-6	33
$Ei = QGN * CPGN$	Éq. 3-1	52
$EUS = P * t$	Éq. 3-2	52
$Esupp. = (EUS / Ei) * 100$	Éq. 3-3	52

Liste des Abréviations

ATG	Analyse Thermogravimétrique
E1	Erlemayer 1
E2	Erlemayer 2
E3	Erlemayer 3
FTIR-ATR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée
GC-FID	“Gas chromatography with flame ionization detector” Chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionization de flamme
GC-MS	« Gas Chromatography - Mass Spectrometer » - Chromatographie en phase gazeuse et Spectromètre de masse
GPC	« Gel Permeation Chromatographie » - Chromatographie à perméation de gel ou d'exclusion stérique
MEB	Microscopie électronique à balayage
US	Ultrasons
XPS	« X-ray Photoelectron Spectroscopy » - Spectrométrie photoélectronique X

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Problématique

Depuis plusieurs années, l'industrie papetière canadienne cherche à se renouveler pour faire face à la baisse constante du marché traditionnel des pâtes et papiers, au niveau mondial, dû en partie à la très large utilisation de médias numériques. Afin de relancer cette industrie, les programmes de recherche se concentrent vers de nouvelles utilisations du bois qui s'éloignent des utilisations conventionnelles, notamment vers la conversion thermochimique de la biomasse forestière. Pour cela, des technologies telles que la combustion, la pyrolyse, gazéification et la liquéfaction existent déjà. Parmi elles se trouve un procédé qui a su attirer l'attention, il s'agit de la pyrolyse de la biomasse. En effet, un des produits de la pyrolyse est la bio-huile qui constitue une formidable source de carbone et donc une source d'énergie. Au-delà des raisons économiques, il y a aussi un aspect environnemental à cette motivation. La dépendance humaine aux combustibles fossiles est un problème à long terme qu'il faut dès à présent traiter afin de pouvoir le réduire à l'avenir [1-3]. Ce procédé prometteur connaît cependant un frein à son développement. En effet, les rendements en bio-huiles avoisinent seulement les 75% [2] et ses coproduits (gaz de synthèse et charbon) n'ont pas de grande valeur ajoutée. Ainsi une grande partie des recherches se consacre à l'amélioration de ce procédé. Mais les limites techniques de cette technologie ont déjà été atteintes. C'est pourquoi, de plus en plus, c'est sous forme de traitement que cette amélioration est envisagée [1]. Ce traitement a lieu soit en amont de la pyrolyse pour tenter d'augmenter le rendement du produit désiré, soit en aval de la pyrolyse, pour en augmenter la valeur ajoutée des produits. Dans le cadre de ce projet, nous souhaitons coupler la technologie des ultrasons à basse et moyenne fréquence (40, 68 et 170 kHz) à celle de la pyrolyse. Étant donné que les matériaux composants les transducteurs ultrasoniques ne peuvent supporter les fortes températures lors d'une pyrolyse, nous nous sommes concentrés sur le prétraitement de la biomasse forestière.

1.2 Approche

Dans un premier temps, un prétraitement de la biomasse par ultrasons est effectué pour atténuer les liaisons chimiques internes des principaux composants du bois (lignine, hémicellulose, cellulose) et rendre la pyrolyse plus efficace. Certains travaux ont déjà été réalisés dans cette optique et diverses combinaisons de conditions d'utilisations des ultrasons (puissance, fréquence, durée d'exposition) ont été appliquées sur des copeaux de bois de dimensions différentes avant une pyrolyse à l'échelle du laboratoire (500 °C) [4]. Les études déjà menées sur le sujet diffèrent surtout par les diverses combinaisons des paramètres des ultrasons (puissance, fréquence, temps d'exposition) appliquées sur des copeaux de bois en amont de la pyrolyse [5-10]. Des essais expérimentaux sont nécessaires dans le but de déterminer l'effet réel des ultrasons sur la biomasse ainsi que les paramètres d'un prétraitement optimal.

1.3 Objectifs

L'objectif principal de ce projet est une étude expérimentale du prétraitement de copeaux de bois par des ondes ultrasonores avant leur pyrolyse sur les caractéristiques physiques et chimiques du bois. L'étude des conditions ultrasoniques vise en second lieu l'accroissement du rendement en huile pyrolytique (bio-huile). Pour atteindre ces objectifs, nous évaluerons l'effet des ultrasons sur les copeaux en termes de temps d'application (0.5, 1, et 2 heures), de fréquence (40, 68 et 170 kHz) et de puissance (125 à 1000 W). Une fois les meilleures conditions déterminées, une dernière étude aura pour objectif d'évaluer la viabilité du traitement ultrasonique de copeaux de bois à une échelle pilote. Les réacteurs utilisés pour le projet sont un bain ultrasonique, un réacteur pilote tubulaire pour la phase de prétraitement et un pyrolyseur de laboratoire pour produire la bio-huile.

Chapitre 2 - Revue de la littérature

2.1 La biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique est une ressource très abondante, renouvelable, et peu dispendieuse [2]. Elle est composée de cellulose (40 à 45 %), d'hémicellulose (25 à 35 %), de lignine (20 à 30 %), de matières extractibles (2 à 5%) et de matière inorganique (0.1 à 1%) [11, 12]. Longtemps exploitée pour la production d'énergie sous forme de chaleur, son utilisation actuelle est principalement portée sur la construction, le papier, la production de produits chimiques [11] et de composites biosourcés à haute valeur ajoutée [12-15].

2.1.1 La cellulose

La cellulose est un homopolysaccharide linéaire de glucose ($C_6H_{10}O_6$). Elle est composée d'unités de répétition appelées cellobiose (Figure 2-1) qui se constituent de deux molécules de glucose placées à 180° l'une par rapport à l'autre et reliées par des liaisons 1,4- β -anhydroglucose. L'enchaînement de ce motif constitue les fibrilles, qui se regroupent les unes avec les autres par l'établissement de liaisons hydrogènes entre les alcools [16] présents sur les unités de glucose : deux alcools secondaires placés sur les carbones C_2 , C_3 et un alcool primaire sur le carbone C_6 . Les fibrilles s'organisent selon un arrangement bien défini alternant zones amorphes (désorganisées) et zones cristallines (parfaitement organisées).

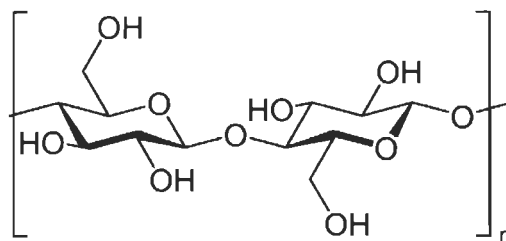


Figure 2-1 : Unité de cellobiose

Polymère naturel le plus abondant sur Terre [12], la cellulose est la molécule organique à la base des parois des cellules végétales. Extraite majoritairement du bois en

raison de sa disponibilité, de sa facilité d'extraction et de son caractère renouvelable, la cellulose est le polymère naturel le plus exploité dans l'industrie, notamment à travers le papier. Ses remarquables propriétés physiques, sa chimie de surface et ses excellentes propriétés biologiques (une toxicité très faible) en font, aujourd'hui, une des voies de renouveau dans l'industrie papetière qui a été fortement touchée par la crise de ces dernières années [17]. Elle émerge d'autant plus sur le marché, qu'elle présente l'avantage d'être biodégradable contrairement à la majorité des plastiques. Il est également possible de l'obtenir via d'autres ressources, comme à partir d'algues, ou encore de bactéries [18,19].

2.1.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses (Figure 2-2) sont des hétéropolysaccharides non cristallins ramifiés composés de plusieurs types de sucres à cinq carbones (e.i. les pentoses), ou de six carbones (e.i. les hexoses), ainsi que de polyuronides (condensation d'acide uronique et d'oses). En plus du glucose, les sucres les plus couramment retrouvés dans les hémicelluloses sont le xylose, le mannose, le galactose, le rhamnose et l'arabinose [20]. Les variations de sa composition dépendent essentiellement de la plante dont elle provient et du milieu de celle-ci.

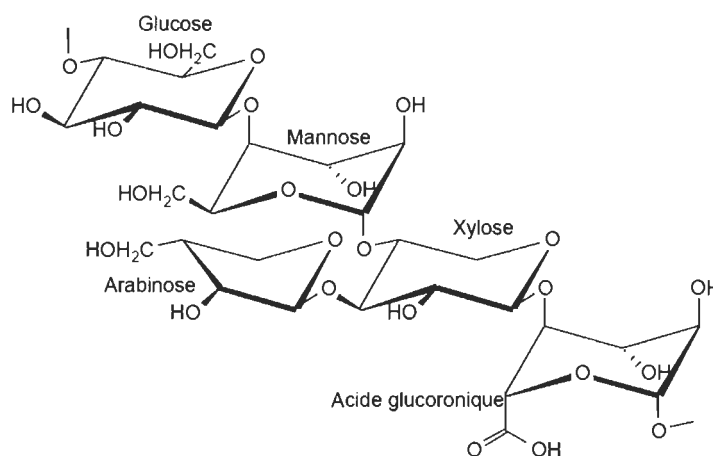


Figure 2-2 : Exemple d'hémicelluloses

Ces hémicelluloses ont pour rôle de lier les filaments des fibres de cellulose entre elles en les enrobant, mais contrairement à la cellulose, elle est composée uniquement de zones amorphes et forme des chaînes plus courtes. Cette structure entraîne de faibles propriétés mécaniques, une moins grande stabilité thermique et chimique ce qui rend son hydrolyse plus facile à réaliser. De plus, la présence de groupement R-COOH (groupement carboxyle) participe à l'augmentation de sa solubilité en milieu alcalin. Malgré cela, l'hémicellulose, qui compose également les parois végétales, présente d'excellentes propriétés barrière aux gaz, notamment à l'oxygène. Ceci vient du fait que ce polymère est capable de former un réseau macromoléculaire dense [16]. Grâce à cela, l'application majeure envisagée pour ce polymère est son utilisation dans les plastiques d'emballages alimentaires biosourcés, où cette capacité barrière à l'oxygène est essentielle pour optimiser la conservation des aliments.

2.1.3 Les lignines

Les lignines sont les deuxièmes biopolymères renouvelables les plus abondants sur terre après la cellulose [12] et font partie des composants principaux du bois. À l'heure actuelle, il n'existe pas de définition unique concernant sa structure très complexe et d'une grande variabilité. Son unité de base est considérée comme étant le monolignol, un monomère de phénylpropane, dont le degré de substitution et l'arrangement dans l'espace dépendront des conditions de croissance ainsi que de la nature de la plante d'où sera extraite la lignine. Cette unité de base se décline en trois alcools différents : l'alcool coumarylique ou p-hydroxyphényl, l'alcool coniféryl et l'alcool sinapyl (Figure 2-3)

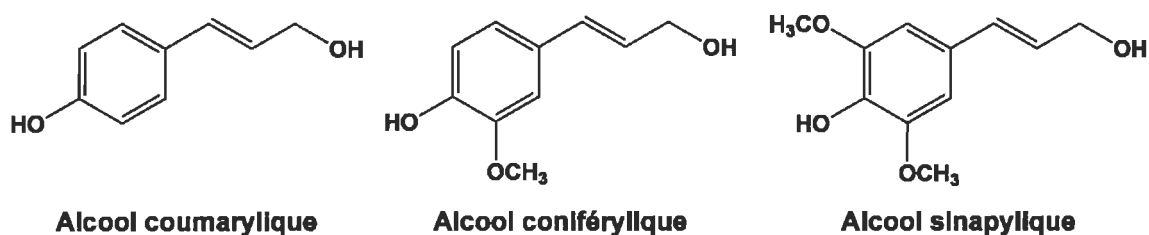


Figure 2-3 : Molécules d'alcools de base des lignines

De même, les propriétés chimiques et physiques des lignines vont varier en fonction du procédé d'extraction utilisé. Au sein du règne végétal, on la retrouve essentiellement

dans les tissus rigides de la plante ainsi que dans ceux servant au transport de l'eau. En effet, elle possède un réseau tridimensionnel hydrophobe qui lui donne ce caractère imperméable et qui lui permet de lier les cellules fibreuses formées par la cellulose et les hémicelluloses en renforçant leurs liaisons [12]. De par cette nature chimique complexe, la lignine est un matériau résistant à divers agents chimiques et à certaines dégradations biologiques (champignons, levures ...) [16]. Les recherches portent actuellement sur son utilisation comme source d'énergie et/ou de chauffage, car, étant majoritairement composée de phénol et pauvre en hydrogène (environ 6 %), la lignine offre un pouvoir calorifique important. La difficulté pour la dégrader donne également lieu à des recherches en vue de trouver des valorisations autres que ses utilisations actuelles comme par exemple le développement de colle à base de phénol, une conversion en molécule de vanilline, ou encore comme utilisation en tant qu'émulsifiant, colorant ou agent de dispersion [12].

2.2 Valorisation des ressources lignocellulosiques.

La biomasse, et le bois en particulier, est la première source d'énergie renouvelable utilisée depuis que l'homme maîtrise le feu. Quelque peu délaissée ces dernières années aux profits des carburants fossiles, elle suscite un nouvel intérêt pour des raisons économiques, plus particulièrement par les pays non producteurs de carburants fossiles qui veulent assurer leur indépendance énergétique, mais aussi pour des raisons environnementales, car les inquiétudes concernant les changements climatiques et la pollution sont de plus en plus importantes (Figure 2-4) [21,22].

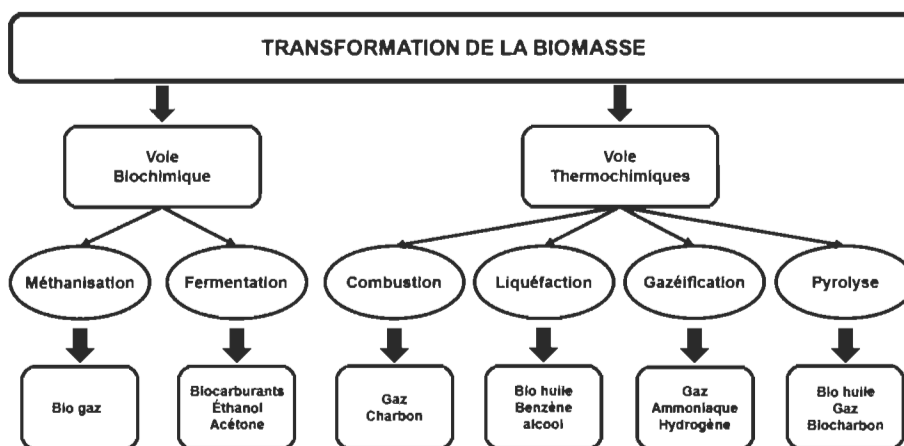


Figure 2-4 : Transformation de la biomasse

2.2.1 Transformations biochimiques

2.2.1.1 La méthanisation

La méthanisation, ou digestion anaérobie, est la dégradation de la matière organique en biogaz (CH_4 , CO_2 , H_2O ...) et en un solide qui peut être recyclé pour l'amendement des sols. Le méthane, constituant la majeure partie du biogaz, est utilisé comme combustible afin de produire de l'électricité ou de la chaleur pour le chauffage domestique ou industriel. Cette transformation est réalisée dans une atmosphère sans oxygène (anaérobie) en quatre étapes principalement par des micro-organismes tels que des bactéries, mais aussi par des levures et des enzymes (Figure 2-5). La méthanisation est un phénomène qui se produit déjà naturellement dans les marais, les lacs, les intestins des animaux et de façon générale dans tout environnement regroupant les conditions nécessaires [23].

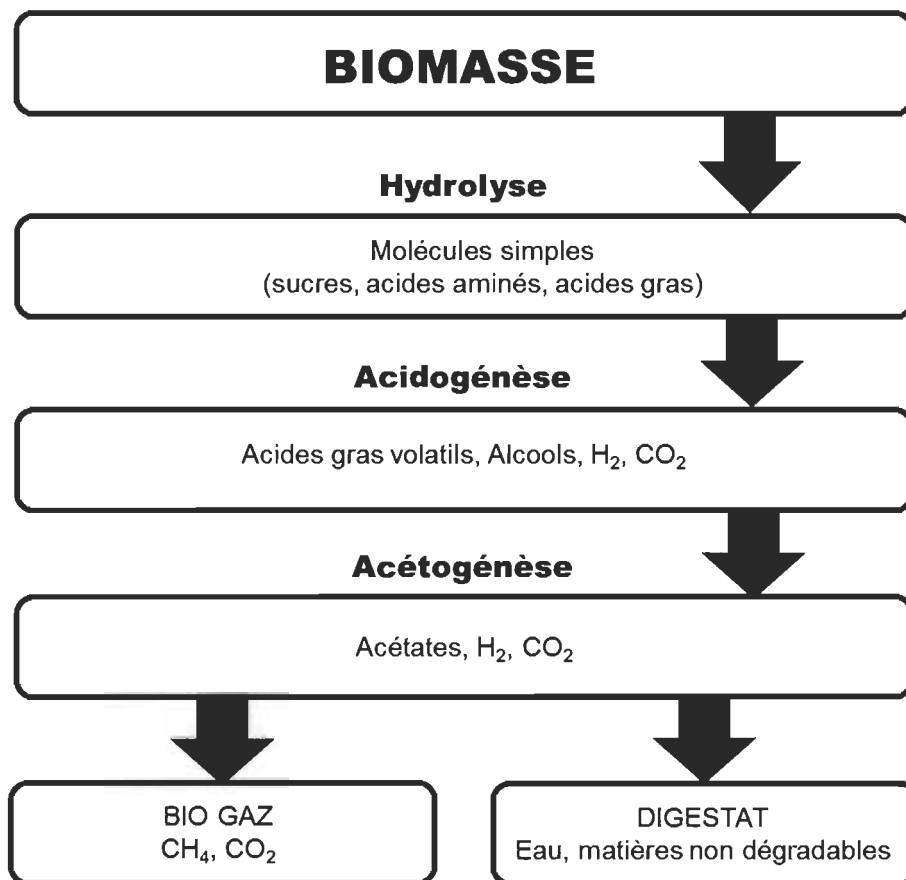


Figure 2-5 : Les quatre étapes de la méthanisation

Durant la méthanisation, la production de CO_2 est inévitable. La qualité du biogaz (concentration en CH_4 , CO_2 et autres gaz en faible quantité tel que H_2S) sera dépendante de la composition élémentaire de la biomasse transformée, mais aussi de l'activité des archées participant à la méthanogenèse [24]

a) L'hydrolyse

Les polymères de poids moléculaire élevé (polysaccharides, lipides, protéines, acides nucléiques ...) sont hydrolysés en monomères (monosaccharides, acides gras, acides aminés et bases azotées).

b) L'acidogénèse

Les monomères sont transformés en acides gras volatils (les plus courants sont les acides acétique, propionique, butyrique et valérique), en alcool, en acide organique (ex : acide lactique) et en H_2 et CO_2 .

c) L'acétogénèse

Les composés issus de l'acidogénèse sont transformés en précurseurs directs du méthane durant cette étape. Ces précurseurs sont : l'acétate, le dihydrogène et le dioxyde de carbone.

d) La méthanogenèse

Lors de cette dernière étape, les produits de l'acétogénèse (en majorité acétate, formate, H_2 et CO_2) sont transformés en méthane. Trois réactions sont majoritaires :

- la transformation du dioxyde de carbone et de l'hydrogène en méthane et eau (1)
- la transformation de l'acétate et de l'hydrogène en méthane et formate (2)
- la transformation du formate et de l'hydrogène en méthane et eau (3)

Aujourd'hui des traitements plus intensifs et plus rapides sont privilégiés, la méthanisation est surtout utilisée pour la transformation de substrat organique (boues,

lisiers, déchets d'industries agroalimentaires, déchets végétaux) en biogaz composé à environ 50% de méthane.

2.2.1.2 La fermentation alcoolique

Utilisée principalement pour la transformation de sucres éthanol, la fermentation alcoolique consiste en la production d'alcool à partir d'une biomasse riche en sucre à l'aide de micro-organismes. Au début, son utilisation à l'échelle industrielle a rencontré un frein, puisqu'il n'existait pas de micro-organisme capable de fermenter les pentoses (sucres à cinq carbones) et les hexoses (sucres à six carbones) avec la même efficacité. Mais aujourd'hui, grâce à des prétraitements efficaces et des micro-organismes génétiquement modifiés, cette barrière au développement de la fermentation alcoolique est levée [25]. Une fois l'alcool distillé, celui-ci peut être combiné à des carburants fossiles en tant qu'agent antidétonant (Ethyl-Tertio-Butyl-Ether, Methyl-Tertio-Butyl-Ether ...). Cet ajout permet de limiter l'utilisation de carburants fossiles et donc de moins polluer, mais aussi de prolonger la longévité des moteurs à explosion.

Cependant, les contraintes imposées par les conditions de températures optimales et le choix du micro-organisme en font un procédé énergivore [26].

2.2.2 Transformation thermique

Lors de cette transformation, la biomasse est chauffée en présence d'oxygène, c'est donc une combustion. Ce procédé permet de relarguer l'énergie emmagasiner sous forme de carbone par les éléments organiques en les décomposant en un gaz chaud composé majoritairement de CO_2 , CO , CH_4 et H_2 . Les éléments inorganiques qui composent la biomasse se retrouvent en fin de procédé sous la forme de cendres. La chaleur du gaz est utilisée dans les foyers ou bien dans les procédés industriels pour chauffer. Pour rendre cette production d'énergie plus rentable, il est possible d'effectuer une cogénération, qui consiste en la production simultanée de formes d'énergies différentes. En effet, les gaz chauds sont sous pression et peuvent être utilisés pour faire tourner une turbine pour produire de l'électricité [27].

2.2.3 Transformations thermochimiques

Les procédés de conversion thermochimique se déroulent à des températures allant de 250 °C jusqu'à plus de 1000 °C. Ceux-ci sont différenciés d'une combustion standard par le fait que la conversion se déroule en manque d'oxygène par rapport à l'oxygène théorique nécessaire pour une combustion complète. Ainsi, des produits différents sont formés. Ce rapport se situe entre 0 et 50 % pour les transformations thermochimiques. La biomasse est alors convertie en charbon, en gaz et en liquide (Figure 2-1). Il est important de noter que la frontière entre ces procédés est mince, car leurs conditions de fonctionnement sont très proches les unes des autres. Il est donc facile de passer d'un procédé à l'autre lorsque l'on s'approche des limites [3,28,29]

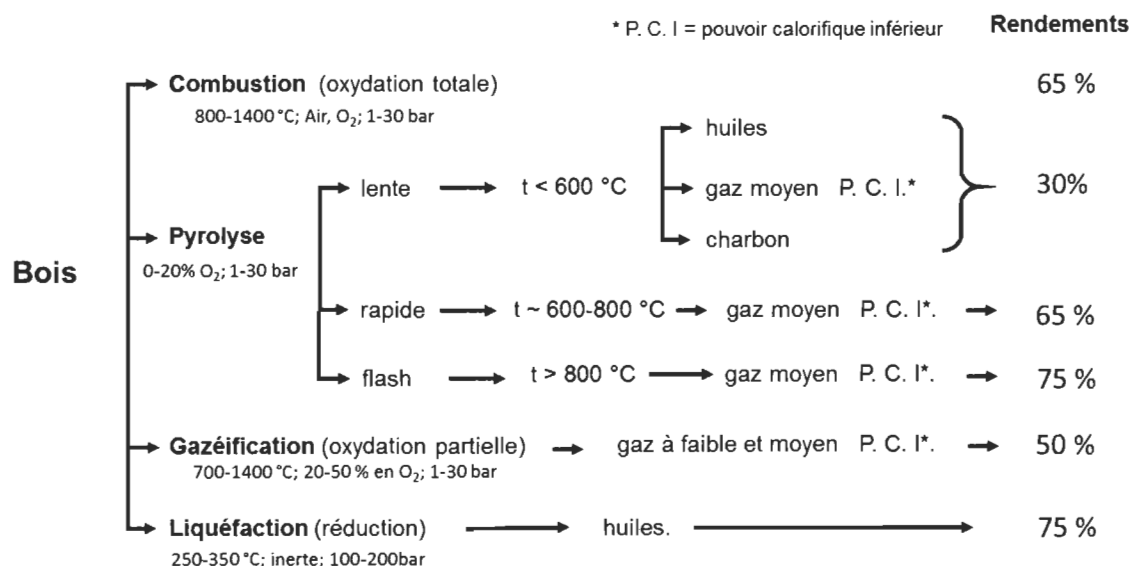


Figure 2-6 : Comparatif des procédés thermochimiques en termes de rendements moyens

2.2.3.1 La liquéfaction

La liquéfaction est la décomposition de la biomasse en présence d'eau, à des températures modérées (< 350 °C) et à très hautes pressions (100-200 bars). Avant d'introduire dans le procédé, la biomasse ne nécessite pas d'étape de séchage, mais doit être réduite en taille.

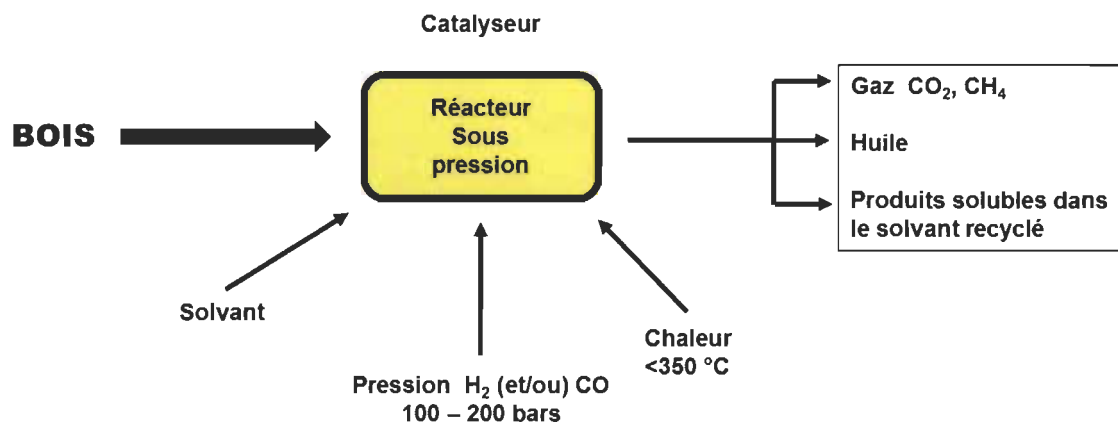


Figure 2-7 : Principe du procédé de liquéfaction

Lors de la réaction de liquéfaction, la biomasse est dépolymérisée, ses constituants sont hydrolysés, voire même solubilisés dans le cas des hémicelluloses. Le produit majoritaire est un liquide fait de deux phases (e.i. une aqueuse et une organique), non miscible. La phase organique, ou bio-huile, est faite de nombreux composés différents (dérivés du benzène, alcool ...). Il est souvent nécessaire d'ajouter des solvants organiques afin de réduire sa viscosité. À cause de sa grande instabilité et d'une concentration en oxygène trop importante, elle ne peut être utilisée directement comme biocarburant. Bien que l'huile produite soit de meilleure qualité que celle produite avec la pyrolyse, son coût de production est sensiblement plus élevé à cause des pressions élevées qu'il faut maintenir, ainsi que des quantités moindres en huile obtenue (qui avoisine les 30 à 50 % contre 50 à 75 % pour la pyrolyse rapide). De plus, les sels insolubles, les problèmes de corrosion et les fortes pressions rendent ce procédé exploitable essentiellement à l'échelle pilote [28,20].

Trois types de réactions sont actuellement proposés pour convertir le bois en huile :

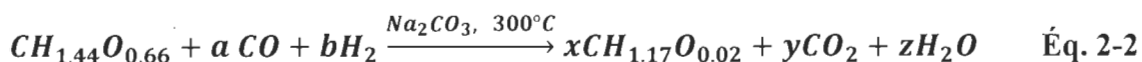
(1) Hydrogénation catalytique sous pression dans un solvant hydrogéné



Le catalyseur est du nickel de Raney et la pression initiale d'hydrogène est de l'ordre de 70 bars. Le solvant est un mélange eau/méthanol. Les produits de la réaction sont de

l'huile, composée de phénols substitués, provenant de la lignine et du gaz ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) provenant de la cellulose.

(2) Liquéfaction en solution alcaline organique



Le bois est traité en suspension dans un mélange de solvants organiques lourds, qui peut être l'huile obtenue et recyclée, et d'eau, sous pression d'un mélange de CO et d' H_2 . L'huile est composée de phénols et de produits carbonylés.

(3) Liquéfaction en solution alcaline aqueuse



Après préhydrolyse à 180°C avec 5 % d'acide sulfurique, le bois est liquéfié sous pression initiale 70 bars de CO à 300°C , en présence de catalyseurs (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , FeCl_3 , HI).

La liquéfaction directe peut être considérée comme une valorisation chimique dont les résultats seraient similaires à une pyrolyse traditionnelle favorisant la production d'huiles et de goudrons.

2.2.3.2 La gazéification

La gazéification est la destruction exothermique de la biomasse, mais contrairement à la combustion celle-ci se fait en présence d'un défaut d'oxygène. Seulement 20 à 50 % de l'oxygène théorique nécessaire est injecté. Elle se déroule entre 700°C et 1400°C à des pressions pouvant monter jusqu'à 30 bars.

La technologie du gazéificateur existe depuis le XIXe siècle avec notamment des grilles coniques ou rotatives et des chaudières autour de la cuve. Sous l'effet de l'augmentation de la chaleur, les molécules de la biomasse vont se fragmenter en molécules de plus en plus courtes jusqu'à être sous forme de gaz. On retrouve majoritairement des molécules de CO_2 , CO, CH_4 , H_2O et H_2 . La composition finale des

gaz va dépendre de la quantité d'oxygène injectée, de la vapeur qui alimente le système, du temps de résidence et aussi de la température. En effet, à hautes températures (800-1000 °C), les formations de CO_2 et H_2 sont favorisées au détriment de celle du méthane et inversement à basse températures (400-500 °C).

Il est également important que la qualité de la biomasse soit constante pour garantir l'efficacité du procédé. Un bon contrôle de ces paramètres permet de connaître la composition du gaz de synthèse. Dans ce but, l'association pyrolyseur - gazéificateur est envisagée. Car l'utilisation d'huiles pyrolytiques comme matière première pour le gazéificateur en substitution de la biomasse brute, réglerait le problème de qualité des intrants, mais aussi celui de stockage de l'alimentation, car à grande échelle, ce procédé nécessite de très grandes quantités de matière première.

De plus, à partir des gaz de synthèses, ou syngaz, il est possible de synthétiser de l'ammoniac, de l'hydrogène, du méthanol. Ils peuvent également être utilisés comme alimentation d'un procédé Fischer-Tropch pour la production de biocarburant [29].

Pour parvenir à la production du syngas, quatre étapes successives fortement couplées sont nécessaires, la troisième produisant la chaleur requise par les trois autres (Figure 2-8) [30].

- **1^{re} étape** : séchage de la matière pour produire de la vapeur d'eau
- **2^e étape** : pyrolyse des intrants pour obtenir du coke (résidus de carbone) et des gaz de pyrolyse
- **3^e étape** : oxydation des gaz de pyrolyse pour générer une chaleur suffisante à la gazéification
- **4^e étape** : la réduction ou « gazéification » du carbone pour produire le syngas

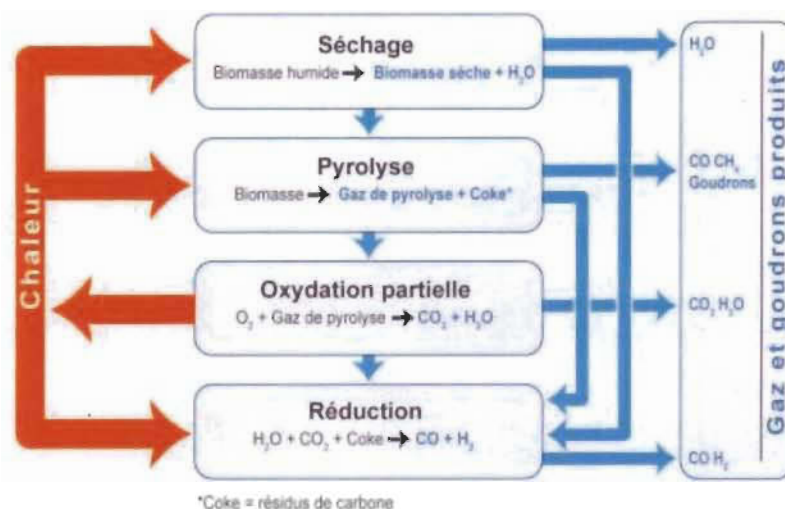


Figure 2-8 : Processus de gazéification

Malgré les atouts qu'elle présente, la gazéification reste encore peu développée dans le monde, ce qui peut s'expliquer par plusieurs raisons :

- L'approvisionnement en matières organiques doit être continu et homogène.
- Pour des raisons de rentabilité économique et d'efficacité énergétique.
- La technique de gazéification ne suscite pas encore un intérêt suffisant de la part des professionnels ou des acteurs privés susceptibles d'assurer le développement de ce procédé.

2.3 La pyrolyse

La pyrolyse est une transformation thermochimique se déroulant en atmosphère aussi inerte que possible (absence d'oxygène). Le matériau initial est décomposé en une fraction solide, en liquide et en gaz. La proportion de ces différents produits est fonction des paramètres que sont la température, la pression, la vitesse de chauffage et le temps de séjour. De façon générale, la température de réaction n'excède pas 600 °C à des pressions variant de 1 à 30 bars et en l'absence d'oxygène. Elle permet d'obtenir quatre produits : du biocharbon (ou biochar), des gaz de synthèse non condensables de l'eau et des vapeurs

qui seront condensées en huile [3]. Contenant de nombreux composés carbonés, l'huile semble être une des alternatives les plus prometteuses aux carburants fossiles (Figure 2-9)

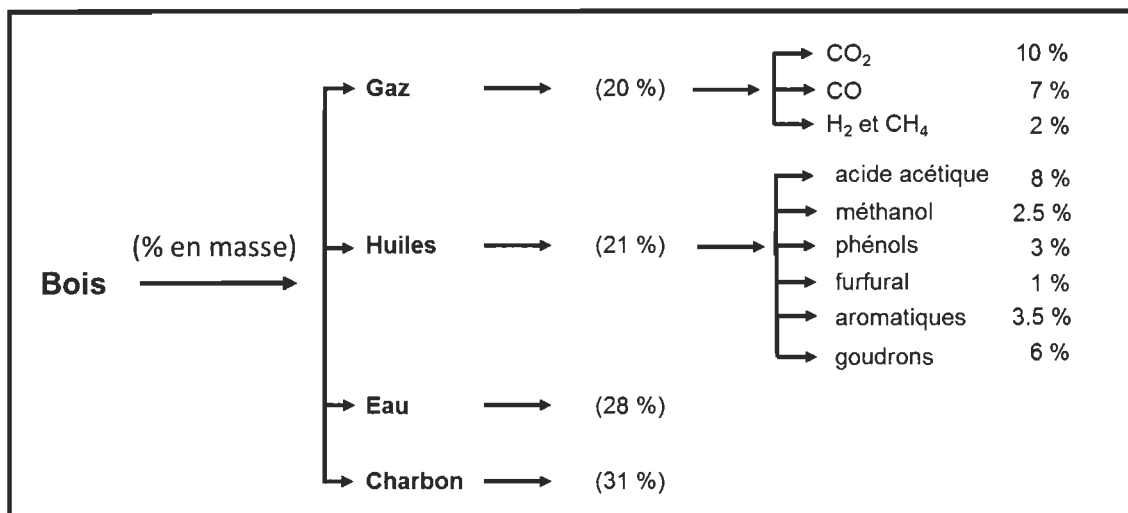


Figure 2-9 : Composition moyenne de produits après pyrolyse du bois

L'avantage de la pyrolyse est de permettre un contrôle du rendement des produits en faisant varier les conditions opératoires et de s'adapter aux demandes du marché.

La baisse des réserves en énergies fossiles et leurs impacts sur l'environnement poussent la recherche à s'intéresser de plus près aux technologies des énergies vertes. Au départ, il y eut la transformation du maïs en éthanol ou encore du soja en diesel. Néanmoins, ces utilisations ont entraîné une augmentation du prix de ces matières initialement prévu pour l'alimentation [31]. C'est pourquoi une attention toute particulière est à présent portée aux ressources non alimentaires comme le bois pour la production de bio-huiles et de gaz par conversion thermochimique [1,32].

2.3.1 Aspects fondamentaux de la pyrolyse

La pyrolyse est un procédé de conversion thermochimique qui se déroule à hautes températures (500-600 °C) sous atmosphère inerte afin d'éviter l'oxydation ou la combustion de la biomasse. La pyrolyse va permettre d'augmenter la densité énergétique de la biomasse en la transformant rapidement en une bio-huile riche en composés carbonés [1,21,22]. Cependant, pour obtenir une efficacité optimale du procédé, la biomasse utilisée

doit respecter une taille inférieure à 10 mm et une humidité inférieure à 10 % en masse [3,33,34].

De manière générale, quatre produits sont obtenus d'une pyrolyse : des liquides, ou vapeurs, qui sont condensés en huiles pyrolytiques et en eau, du gaz et du charbon (Figure 2-10).

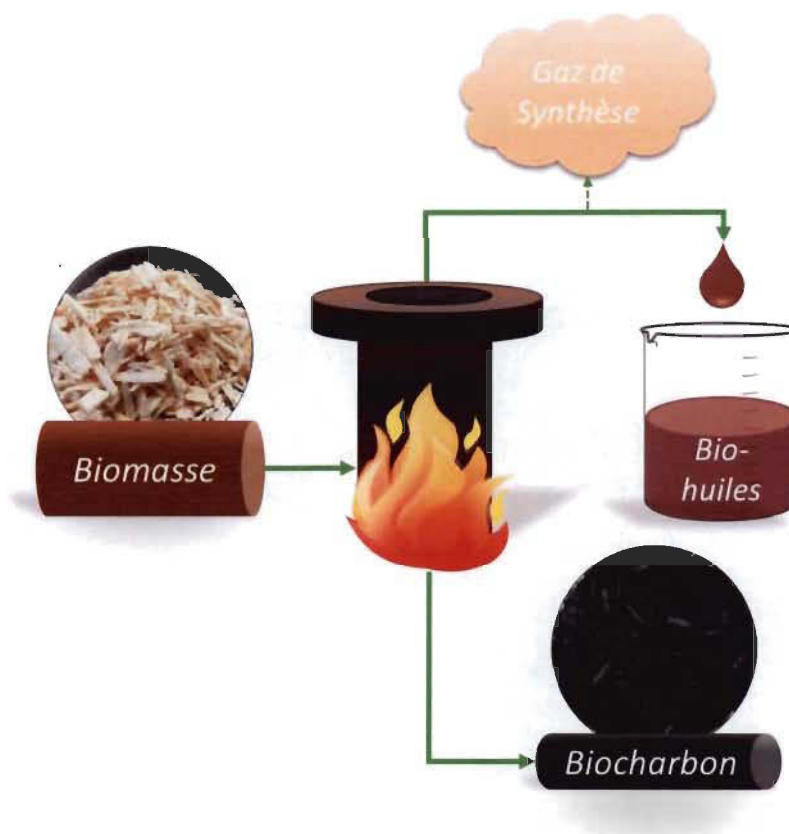


Figure 2-10 : Schéma représentatif d'une pyrolyse et des produits obtenus

Lors d'une pyrolyse, les composants de la biomasse lignocellulosique entrent en compétition pour la formation des trois produits d'une pyrolyse conventionnelle. La cellulose et les hémicelluloses vont favoriser la production d'huile alors que les lignines vont plutôt favoriser la formation de bio-charbon en plus d'entraîner une augmentation de la viscosité due à la diminution de la teneur en eau. Ainsi le choix de la biomasse a une forte importance sur le procédé [1,2].

Compte tenu de la variété des constituants du bois, le mécanisme réactionnel est relativement complexe [35].

a) Les lignines se décomposent tout d'abord, par rupture des liaisons éther fragiles (C- O) en fragments aromatiques (vanilline, syringaldéhyde, phénols et crésols) (Figure 2-11).

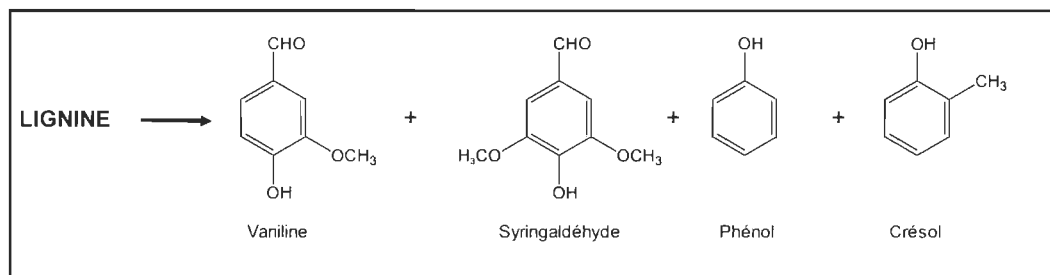


Figure 2-11 : Fragmentation de la lignine par la pyrolyse

Ces produits aromatiques se décomposent ensuite à mesure que la température monte, en méthanol (CH_3OH) et dérivés aromatiques provenant des groupements méthoxy ($-\text{OCH}_3$) de la lignine et de ses dérivés aromatiques. À plus haute température, la lignine est en grande partie à l'origine du charbon de bois.

b) Les hémicelluloses se décomposent aisément et le monomère d-xylose (ou pentose), conduisent au furfural, au furanne, à l'acide acétique et aux aldéhydes (Figure 2-12).

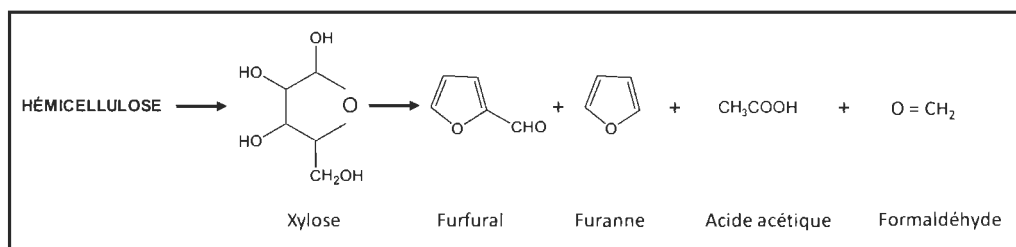


Figure 2-12 : Fragmentation de l'hémicellulose par la pyrolyse

c) La pyrolyse de la cellulose conduit par hydrolyse interne et déshydratation à un produit primaire qui est le levoglucosane. Il est stable jusqu'à 210°C , mais se décompose à partir de 270°C pour donner de l'eau, des acides formique et acétique et des phénols (Figure 2-13).

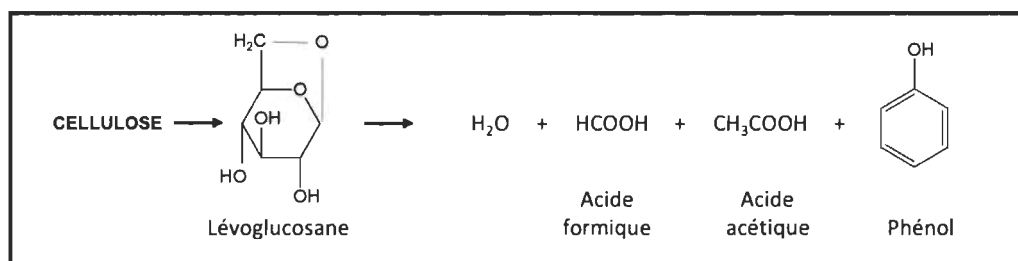


Figure 2-13 : Fragmentation de la cellulose par la pyrolyse

Au-delà de 500 °C, une partie des grosses molécules se recondensent pour s'agréger dans le charbon de bois qui provient principalement de la lignine. Les petites molécules en se décomposant à partir de 250 °C sont responsables des gaz formés (Figure 2-14).

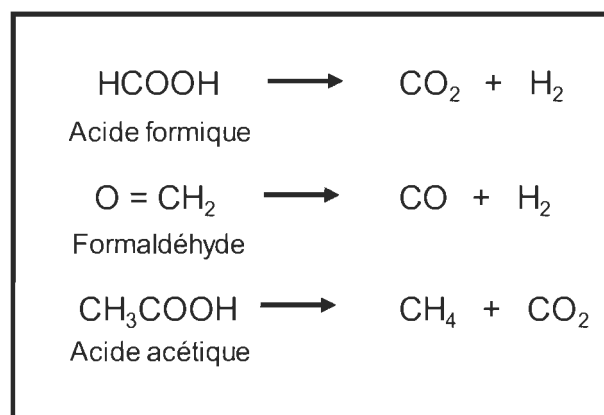


Figure 2-14 : Décomposition de petite molécule lors de la pyrolyse

L'intérêt grandissant pour l'utilisation de biomasse s'explique également par le fait qu'elle n'émet pas de CO₂ supplémentaire et qu'elle ne contient que très peu de soufre et d'azote [21,22]. Un aspect environnemental avantageux pour l'industrie (papetière) qui ne fait que « déplacer » du carbone au lieu d'en produire davantage, contrairement à la pétrochimie. En effet, le carbone stocké dans la biomasse provient du cycle de photosynthèse qui utilise le CO₂ déjà présent dans l'atmosphère. Il n'y a donc pas de rejet de CO₂ supplémentaire. Parmi les avantages de ce procédé, on trouve la possibilité d'utiliser une alimentation variée (copeaux de bois, résidus forestiers ou agricoles, paille, avoine, blé...) [21].

2.3.2 Procédé de pyrolyse

Lors d'un processus de pyrolyse du bois, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine se dégradent successivement avec la montée en température [36]. La cellulose se décompose majoritairement en levoglucosane aux environs de 350 et 375 °C. Les hémicelluloses commencent à se dégrader principalement en xylane à partir de 180 °C, et ce jusqu'à environ 300 °C. Enfin, en ce qui concerne la lignine, bien que sa décomposition commence vers 280 °C, elle se dégradera de façon significative entre 350 et 450 °C [2]. Ces informations sont résumées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Dégradation des composants du bois lors d'une pyrolyse

Composants	Température (°C)	Produit(s) majoritaire(s)
Hémicelluloses	180-300	<i>Xylane</i>
Cellulose	350-375	<i>Levoglucosane</i>
Lignines	280 à 350-450	<i>Composés phénoliques, aromatiques</i>

La biomasse initiale se décompose en une fraction solide, en liquide et en gaz. La proportion de ces différents produits est fonction des paramètres que sont la température, la pression, la vitesse de chauffage, le temps de séjour, etc. Selon les conditions, on distingue :

La **pyrolyse lente** : caractérisée par un temps de résidence élevé pouvant aller de quelques minutes à plusieurs heures et des températures relativement faibles (250-600 °C) qui favorisent la formation du bio-charbon au détriment des bio-huiles.

La **pyrolyse rapide** : Les températures (500-1000 °C) et le temps de résidence court (inférieur à 2 secondes) conduisent à une plus grande quantité de produits liquides. Les meilleurs rendements pour ce type de pyrolyse se font en lit fluidisé.

La **pyrolyse flash** : Des températures élevées (800-1200 °C) et des temps de résidences très courts (< 1 ms) conduisent à des rendements en liquide très élevés.

À l'échelle du laboratoire, la pyrolyse lente est le plus couramment utilisée, notamment pour sa simplicité de mise en œuvre. Un système batch est plus facile à gérer à petite échelle qu'un lit fluidisé par exemple. Ce procédé est utilisé pour les présents travaux.

2.3.3 Produits de la pyrolyse de la biomasse

Les produits de la pyrolyse, autant la quantité que la qualité, dépendent du système de pyrolyse et du choix de la biomasse. Si la biomasse utilisée entre deux pyrolyses est différente alors les produits seront différents eux aussi à cause des réactions de compétition entre la cellulose, les hémicelluloses et les lignines [37,38], comme expliqué brièvement à la section 2.3.1.

2.3.3.1 Gaz de synthèse

L'augmentation de température lors du procédé, va entraîner la décomposition de la matière organique en particules volatiles. Ces dernières sont constituées d'une partie condensable en huile, de vapeurs pyrolytiques, et d'une autre non condensable, les gaz de synthèse. Ils contiennent des gaz tels que CH_4 , CO_2 , CO , H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 ... [2]. En sortie de procédé, le gaz peut être réintroduit dans le réacteur afin d'augmenter le rendement des huiles. Ils peuvent également être utilisés pour sécher la biomasse ou bien pour chauffer le réacteur et réduire le besoin en énergie pour le temps de réaction résiduel. Ils peuvent également servir à la production de chaleur et d'électricité sur le même principe que les gaz issus de la combustion (section 2.2.2). Leurs analyses se font la plupart du temps par chromatographie en phase gazeuse, car elle offre une capacité maximale de détection.

2.3.3.2 Biocharbon

Les matières inorganiques de la biomasse ne se décomposent pas lors de la pyrolyse et sont retrouvées sous forme de charbon après dégradation de celle-ci [2]. Le charbon peut être recyclé au sein du procédé en étant brûlé soit pour apporter de l'énergie supplémentaire, soit pour sécher la biomasse à l'alimentation. À sa sortie du procédé, le charbon peut atteindre des températures avoisinant les 300 °C, par conséquent, il suffit de

le mettre en contact avec de l'oxygène pour qu'il s'enflamme, il n'y a donc pas besoin d'apporter de l'énergie supplémentaire.

Si le biocharbon est évacué du procédé, il peut être utilisé comme charbon actif, car il est un bon catalyseur pour de nombreuses réactions. C'est d'ailleurs une des raisons qui contraint à limiter la présence de charbon dans les huiles afin que celui-ci ne catalyse pas les réactions de dégradation. La qualité du charbon est affectée par les températures ainsi que par le temps de résidence des particules dans le réacteur. De manière générale, une température supérieure à 400 °C entraînera une augmentation de la surface spécifique et de la taille des pores, ce qui en fait un bon absorbant de polluants organiques et inorganiques surtout après avoir été activé [39]. Le biocharbon peut également être utilisé pour améliorer la qualité des sols car il contient beaucoup de nutriments minéraux dont les plantes ont besoin pour se développer [21,40].

2.3.3.3 Huiles pyrolytiques

Les huiles pyrolytiques, ou bio-huiles, représentent un produit très intéressant dans le domaine de la recherche pour le remplacement des énergies fossiles. De précédentes études ont démontré qu'elles possèdent une capacité calorifique en moyenne égale à 20 MJ/kg, soit environ la moitié de celle du pétrole, ce qui pour un produit biosourcé brut est déjà élevé. De plus, les huiles pyrolytiques pourront elles aussi être améliorées au travers des procédés que l'industrie pétrochimique utilise pour les carburants fossiles [1,21,41]. Ceci s'explique par le fait que lors de la décomposition thermochimique de la biomasse lignocellulosique, ce sont des hydrates de carbone (cellulose et hémicellulose) et des dérivés phénoliques (lignine) qui sont dégradés [1], ce qui donnera comme produits des composés aromatiques. Parmi ces produits, le benzène, le toluène et le xylène sont les plus recherchés dans une optique de carburant, puisqu'ils permettent d'avoir un indice d'octane plus élevé et des huiles de meilleure qualité [42]. Les plus hauts rendements en huile sont obtenus entre 500 et 600 °C [21,33]. Le contrôle de la température, du temps de résidence des particules et des vapeurs sont des paramètres importants pour la production d'huile, car à haute température, un temps de résidence trop long conduit au craquage secondaire des vapeurs ou vapocraquage, entraînant la formation de gaz non

condensables supplémentaires. En revanche, à trop basse température, il y a la formation de molécules de plus faibles poids moléculaires, plus facilement soluble en phase aqueuse (réaction de condensation $< 400-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ $<$ vapocraquage) ce qui est néfaste à la production de bio-huiles [33]. Toutefois, Wang *et al.* (2011) [43] affirme que la présence d'extractibles du bois serait favorable à l'augmentation du rendement en huiles pyrolytiques, tout comme une plus faible proportion de lignine.

A - Caractérisation des huiles pyrolytiques

La composition chimique des huiles pyrolytiques est étroitement liée au type de biomasse utilisée pour la pyrolyse (bois mou, bois dur, tiges de maïs, bois d'eucalyptus...) [2]. De ce fait, il existe autant d'huiles différentes que de sources de biomasse différentes. Ainsi, leur caractérisation devient essentielle. Pour déterminer leurs caractéristiques chimiques, les huiles peuvent être analysées par chromatographie en phase gazeuse – spectromètre de masse (GC-MS), spectrométrie photoélectronique X (XPS), chromatographie d'exclusion stérique (GPC) et par spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR). Leurs caractéristiques physiques telles que le pH, la densité, la viscosité, son pouvoir calorifique (bombe calorimétrique) ainsi que sa teneur en eau, sont également à caractériser pour une meilleure connaissance du produit [1,2]. Souvent, les huiles pyrolytiques obtenues contiennent des traces de charbon en suspension, des métaux alcalins et de l'eau entre 15 et 35 % vol. [2], ce qui entraîne des problèmes de corrosion, de dépôts de solides lors de sa combustion, un pH acide, une diminution du pouvoir calorifique des huiles et des problèmes d'instabilité lors du stockage. C'est pourquoi il est nécessaire d'améliorer ces huiles pour pouvoir les utiliser [12,21,33]. Cela peut se faire via des technologies de craquage catalytique [44] ou par hydrotraitement [45].

B - Amélioration des huiles

Tel que mentionné, les huiles pyrolytiques ne peuvent être utilisées telles qu'elles sont car elles contiennent de nombreux contaminants (eau, particules de charbon...) qu'elles contiennent. Pour améliorer la qualité des huiles, elles sont soumises à des traitements, le plus souvent issus de l'industrie pétrochimique comme le craquage catalytique, l'hydrogénation ou

l'estérification [46]. Il est généralement admis que plus la teneur en hydrogène d'un produit pétrolier est élevée, meilleure est sa qualité [47].

Le craquage catalytique est la méthode la plus utilisée dans l'industrie pétrochimique pour raffiner le pétrole brut. Il permet de décomposer les grosses molécules en hydrocarbures de plus petites tailles, en éliminant l'oxygène sous forme d'eau, de monoxyde et dioxyde de carbone. Les huiles sont chauffées à des températures variant entre 200 et 1000 °C en fonction du produit majoritaire désiré ainsi que du type d'huile « craquée ». De plus, l'utilisation de catalyseurs, tels que les zéolites ou à base de platine-molybdène, permet d'abaisser les températures de réaction. De la même façon, les temps de réaction peuvent varier de plusieurs heures à quelques minutes.

Dan Cheng et al. [46] ont utilisé cette technique pour améliorer des bio-huiles. Au départ, les huiles avaient une viscosité de 188,9 cP et une capacité calorifique de 30,54 MJ/kg. Grâce au traitement, ils ont pu les améliorer jusqu'à obtenir une viscosité de 3,6 cP et une calorimétrie de 41,4 MJ/kg, qui sont des valeurs comparables au diesel commercial (0,5 cP et 42 MJ/kg), en plus de diminuer la teneur en eau de celles-ci de moitié.

Bien que le craquage catalytique ait montré son efficacité, en ce qui concerne les huiles issues de la pyrolyse, l'hydrogénation et l'estérification sont toutefois plus appropriées [46]. En effet, les huiles pyrolytiques contiennent beaucoup de composés à doubles liaisons (aldéhyde, cétone, acide organique, acide formique) en comparaison aux huiles issues de la liquéfaction comme c'était le cas pour Dan Chang *et al.* (2014) [46]. C'est pourquoi elles ont besoin dans un premier temps, d'être saturées avec de l'hydrogène, puis estérifiées avec un alcool pour produire des hydrocarbures stables et des esters neutres. Cependant, l'utilisation importante d'hydrogène en fait un procédé coûteux.

Il existe également des méthodes plus simples et moins onéreuses pour améliorer la qualité des huiles. La plus simple est la filtration à la vapeur chaude. Elle permet de réduire la teneur en cendres de l'huile à moins de 0,01 %, de réduire la viscosité, d'abaisser le poids moléculaire moyen du produit liquide et de donner un produit de meilleure qualité

avec une teneur en biocharbon plus faible [33]. Les solvants polaires sont également utilisés depuis de nombreuses années pour homogénéiser et réduire la viscosité des huiles issue de différentes biomasses. L'addition de solvants, en particulier le méthanol, a montré un effet significatif sur la stabilité des bio-huiles. Il a également été constaté que l'augmentation de la viscosité, qui s'apparente au vieillissement, en présence de 10 % de méthanol, était presque vingt fois inférieure à une bio-huile sans additif [48].

2.3.4 Traitements en vue d'une pyrolyse

Généralement, la biomasse servant à alimenter le procédé de pyrolyse subit des prétraitements physiques et thermiques pour obtenir une efficacité minimale (séchage, réduction de la taille...). Elle peut également subir des traitements biologiques, chimiques et physico-chimiques en vue de modifier sa structure et faciliter le procédé de pyrolyse.

2.3.4.1 Traitements physiques

Le traitement physique le plus conventionnel est le broyage (Figure 2-15) ou fraisage, de la biomasse en particules de plus petites tailles

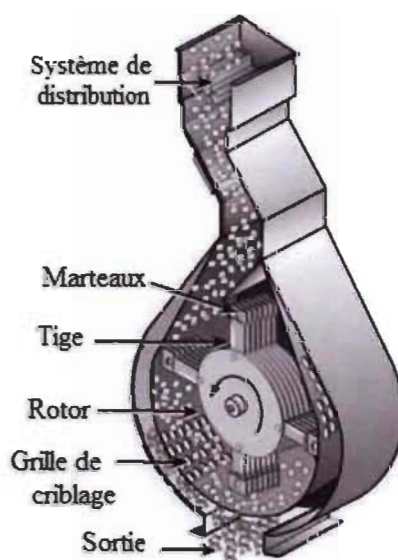


Figure 2-15 : Représentation schématique d'une broyeuse à marteaux ou "Hammer Mill"

La plus petite taille des particules facilite l'insertion à l'alimentation et augmente la performance du procédé. La biomasse est un faible conducteur thermique, ce qui est désavantageux pour les procédés thermiques comme la pyrolyse. La réduction de taille permet d'améliorer significativement les capacités de conduction thermique et donc d'augmenter la production de bio-huile [49]. En effet, plus les composants de la biomasse vont être chauffés rapidement, même ceux constituant la matrice interne du bois, plus le procédé de pyrolyse se fera rapidement et avec le moins de perte possible.

Après le broyage, il arrive souvent que les copeaux obtenus soient extrudés sous haute pression pour en faire des pellets, ce qui a pour effet d'augmenter la densité énergétique de la biomasse et de diminuer son taux d'humidité [50]. Bien que nécessaire, ce premier traitement augmente les coûts de production. Il est donc nécessaire de faire un compromis entre coût et efficacité.

2.3.4.2 Traitements thermiques

Grâce à des traitements de séchage ou de torréfaction, le taux d'humidité de la biomasse est abaissé afin de réduire les risques de dégradation et d'auto inflammation pendant l'entreposage, ainsi que pour éviter la formation d'agréats ou la concrétion de la biomasse lors des traitements physiques. Lors d'une pyrolyse, le séchage de la biomasse permet d'augmenter son efficacité énergétique, car il n'y a pas besoin d'apporter de l'énergie supplémentaire pour l'évaporation de l'eau. De plus, moins la biomasse contiendra d'eau, moins celle-ci sera présente dans les bio-huiles, ce qui en améliore la qualité [51,52].

La torréfaction est légèrement différente d'un séchage conventionnel. En effet, l'eau est complètement retirée puisque les températures pour la torréfaction se situent entre 200 et 300 °C. À de telles températures, il y a également une partie de l'oxygène qui est éliminée [53]. Néanmoins, étant une méthode plus agressive que le séchage, il est possible d'observer lors de la torréfaction, des réactions de décomposition de la biomasse en CO, CO₂, acide acétique et lévoglucosane. C'est pourquoi, la pyrolyse d'un bois torréfié produira une huile de qualité supérieure, mais en plus faible quantité [54,55] et un gaz plus riche en CH₄ et H₂, car une partie du CO₂ aura déjà été éliminée [56]. Il est donc

important de bien choisir entre ces deux systèmes de séchage en fonction du produit recherché.

Bien que couramment utilisé, le séchage et la torréfaction ne sont pas les seuls traitements thermiques utilisés. Il existe également un traitement à l'explosion de vapeur. Le traitement consiste à exposer la biomasse à de la vapeur d'eau saturée sous des pressions allant de 1,5 à 5 MPa et des températures de 150 à 260 °C pendant quelques secondes à quelques minutes. Une dépression violente est ensuite créée, ce qui a pour effet de provoquer l'explosion de la biomasse à cause de l'expansion rapide du volume de vapeur à l'intérieur de celle-ci [57]. Les liaisons entre les différents sucres de la biomasse sont alors affectées ce qui altère les propriétés physiques du matériau et modifie les propriétés du produit final [58]. Cependant, lorsque le produit majoritaire recherché lors d'une pyrolyse est la bio-huile, ce prétraitement n'est pas adapté bien que l'huile obtenue soit moins acide et moins visqueuse, car elle contient plus d'eau, ce qui pose des problèmes pour le stockage et l'utilisation [59]. Ce dernier traitement est considéré comme thermique à cause des fortes températures appliquées à la biomasse, même si son effet est bien mécanique.

2.3.4.3 Traitements chimiques

Il existe de nombreux procédés chimiques pour prétraiter la biomasse lignocellulosique en vue d'une pyrolyse. Il a été remarqué que la présence de minéraux organiques tels que les alcalins, alcalinoterreux et les sels minéraux semble affecter le mécanisme de pyrolyse. À titre d'exemple, en présence de potassium, il est possible de constater une augmentation de la formation de composés à faibles poids moléculaires, mais ne permet pas la formation de lévoglucosane lors de la pyrolyse de la cellulose [60]. Les cations des minéraux vont quant à eux, favoriser la production de biocharbon au détriment de la production de bio-huiles [61]. La présence de minéraux pose également le problème de leur déposition sur les parois du réacteur lors de la pyrolyse et engendre une corrosion des matériaux. Pour régler cette difficulté, la biomasse est lavée à l'eau pour éliminer les minéraux en surface ainsi que la cire qui a pu se déposer sur la biomasse lors des étapes précédentes à son arrivée sur le site (abattage de l'arbre, découpage et transport)

lors desquelles la bois est exposé à poussières, de la pollution, et des particules solides indésirables. Elle peut également être lavée avec des acides tels que l'acide nitrique (HNO_3) ou l'acide fluorhydrique (HF) ce qui permet de réduire le taux de cendres, car contrairement à l'eau, l'acide s'introduit à l'intérieur de la matrice de la biomasse et élimine davantage de minéraux [62]. Cependant, leur utilisation est très peu recommandée à cause de leur forte toxicité. De plus, ce lavage provoque une dégradation de la biomasse par hydrolyse acide et réduit le rendement en huiles pyrolytiques contrairement à un lavage à l'eau.

Elle est le plus souvent réalisée à l'aide d'acide sulfurique à base concentration pour hydrolyser et solubiliser les sucres de la biomasse et en extraire la lignine [2]. Ce traitement est toutefois contraignant, car il nécessite un équipement adapté et peut entraîner la dégradation des sucres de cellulose et hémicellulose si la réaction n'est pas suffisamment contrôlée.

Bien que ces méthodes aient montré leur efficacité, l'attention se tourne à présent vers des traitements moins nocifs tels que les liquides ioniques. Ces solvants verts regroupent les ions organiques ou inorganiques pouvant être sous forme liquide à une température inférieure à 100 °C, les plus intéressants étant ceux sous forme liquide à température ambiante (25 °C) [63]. L'intérêt s'est porté sur eux grâce à leurs caractéristiques physiques et chimiques uniques comme une grande stabilité chimique et leur caractère non-inflammable [64]. Les liquides ioniques sont déjà utilisés dans l'industrie pour des synthèses chimiques ou encore comme catalyseur. C'est leur capacité à déconstituer les composants lignocellulosiques pour en extraire des produits chimiques tels que des sucres, la molécule de vanilline, du guaiacol, etc. [65,66] qui les rendent intéressants.

Toutefois, le choix du liquide ionique doit être fait avec attention puisque certains d'entre eux entraînent un changement de la cristallinité de la cellulose et la rend ainsi plus résistante thermiquement [67]. De plus, leur prix reste relativement élevé pour une utilisation à grande échelle, puisque leur prix au kilo se situe entre 400 et 1800 € soit environ entre 600 et 3000 CAD le kilo.

2.3.4.4 Traitements biologiques

Les traitements biologiques sont beaucoup plus longs que les traitements physiques ou chimiques, ils sont moins énergivores et moins dispendieux. En revanche, la lenteur du processus et les difficultés de contrôle des conditions opératoires font qu'ils sont rarement utilisés en dehors de l'échelle du laboratoire.

Pour traiter des matériaux lignocellulosiques, les moisissures les plus efficaces sont les champignons de la famille des pourritures blanches [68]. Ils s'attaquent de façon plus sélective la lignine, ce qui fait qu'il a un plus grand effet sur le bois que d'autres moisissures. La dégradation des composés lignocellulosiques va créer une aide à la pyrolyse. De plus, il a été montré par Pandey et al. (2003) [69] que l'utilisation de ce champignon pourrait permettre d'abaisser la température de pyrolyse de 1 à 35 °C tout en diminuant l'émission de gaz toxiques comme les SOx.

Il est également possible d'utiliser des traitements microbiens, qui vont majoritairement dégrader les sucres que sont la cellulose et l'hémicellulose, pour augmenter la production de gaz [70]. L'utilisation d'enzymes comme traitement biologique entraîne une augmentation des composés aromatiques, phénoliques et hydrocarbures. De plus, le charbon obtenu présente une porosité plus élevée que sans prétraitement [71].

2.3.5 Applications et limites d'une pyrolyse de biomasse

Grâce aux produits de la pyrolyse (bio-huiles, biocharbon et biogaz), il est possible d'obtenir une source d'énergie pour le chauffage et pour l'électricité en l'utilisant comme combustible dans des bouilloires, des fours ou des turbines à gaz [33,72,73]. Les bio-huiles peuvent être utilisées comme biocarburants dans des moteurs diesels [74]. Elles sont riches en composés chimiques et peuvent être transformées à nouveau pour obtenir de nouvelles molécules ou produits chimiques tels que le furfural, de l'éthanol ou des arômes. Cependant, de nombreux problèmes viennent limiter l'utilisation des huiles dans diverses applications. Elles contiennent souvent beaucoup d'eau (15-35 %), sont acides et

ont une viscosité élevée, ce qui diminue leur capacité calorifique, les rend corrosives et instables [1,21].

Les recherches sur la pyrolyse ont pour but de produire une huile contenant uniquement des composés d'intérêt et pouvant être utilisables avec le moins de transformations possibles. Des essais de prétraitements, comme ceux présentés ci-dessus, sur la biomasse ont montré qu'ils avaient une influence sur les caractéristiques physiques et chimiques des huiles récupérées [1]. Aujourd'hui, l'utilisation des ultrasons est envisagée, car les effets sonochimiques et mécaniques peuvent catalyser des réactions. Malheureusement, l'ajout d'un transducteur à un pyrolyseur n'est pas possible à cause des hautes températures (500 °C). Pour pallier ce problème, l'utilisation des ultrasons en prétraitement sur la biomasse et en post-traitement sur les huiles sont des recours envisagés.

2.4 Les ultrasons

2.4.1 Historique

C'est en 1917 que les ultrasons sont pour la première fois étudiés et utilisés. Rayleigh réalise un modèle mathématique permettant de décrire le phénomène de cavitation qui intervient lors de l'utilisation d'ultrasons sur un liquide. La même année, Langevin utilisera cette méthode non destructive pour scanner le fond des océans. Par la suite, c'est Loomis qui en 1927 présentera les ultrasons comme un outil utile pour les réactions chimiques. De son côté, Brohukt (1937) démontra la capacité des ultrasons à dégrader des polymères biologiques. Toutefois, c'est dans les années 1960 qu'un grand bond en avant s'est fait avec l'utilisation des ultrasons à l'échelle industrielle. Grâce à l'appui des industries, les recherches ont pu avancer à tel point que la première conférence internationale sur la sonochimie a eu lieu en 1986 à l'université de Warwick en Grande-Bretagne [75,76]. La Figure 2-16 présente l'évolution du nombre de publications depuis le début des années 1960.

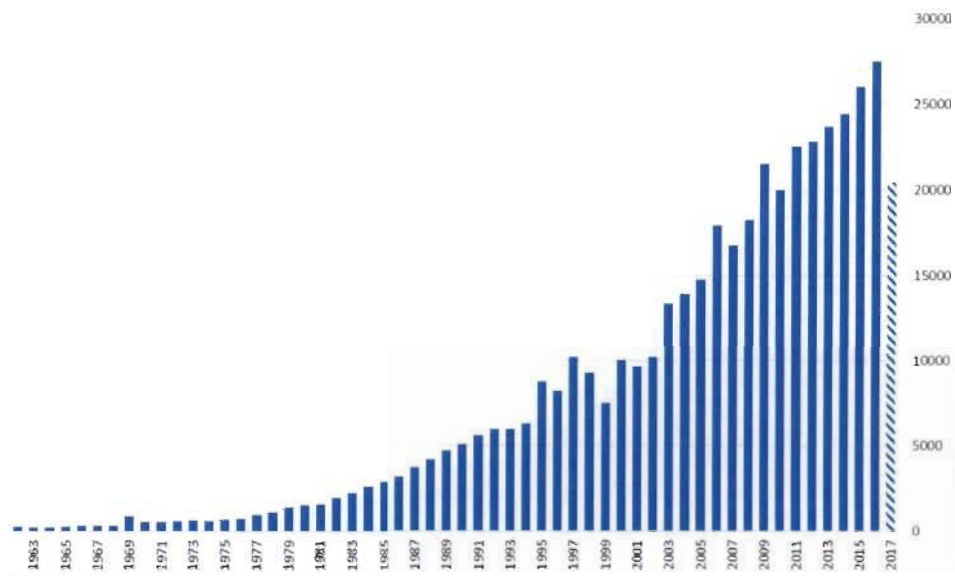


Figure 2-16 : Nombre de publications touchant les ultrasons depuis 1960 à 2017

Les recherches sur les ultrasons s'axent principalement autour de la synthèse de matériaux (polymères, nanomatériaux...), l'amélioration des réactions chimiques, l'émulsion des huiles, ainsi que leurs applications dans la dégradation des polluants chimiques et biologiques pour le traitement des eaux usées. [76].

2.4.2 Généralités

Par définition, les ultrasons sont des ondes énergétiques acoustiques dont la fréquence se situe généralement entre 20 kHz et 1 MHz, ce qui est bien supérieur aux fréquences audibles par l'ouïe humaine. Cette gamme de fréquences est divisée en sous-catégories : les basses fréquences (20 à 100 kHz) et les hautes fréquences (100 à 1000 kHz) [77]. Il est admis que les basses fréquences ont un effet mécanique tandis que les hautes fréquences ont un effet sonochimique. Autrement dit, la création de radicaux libres via les ultrasons. Afin de caractériser les ultrasons, la fréquence (Hz), la puissance (W), la longueur d'onde (λ) et la vitesse de propagation ($m.s^{-1}$) sont utilisées.

La propagation des ultrasons à travers un fluide se fait via de cycles de compression et décompression. Les molécules présentes dans le milieu (l'eau est le milieu le plus couramment utilisé) sont déplacées de leur position normale jusqu'à provoquer la formation de bulle lorsque suffisamment d'énergie est apportée au milieu. Ces bulles sont

appelées bulles de cavitation ultrasoniques et sont la base de tous les effets visibles et mesurables des ultrasons [78].

2.4.3 La cavitation

2.4.3.1 Généralités

Contrairement aux micro-ondes ou au rayonnement infrarouge, l'agitation des molécules du milieu ne se fait pas via la résonance des molécules chimiques. Les très hautes fréquences des ultrasons ($10^4 - 10^5$ Hz) permettent de concentrer l'énergie acoustique avant qu'elle ne soit relâchée de façon explosive (pour rétablir l'équilibre du milieu). Si l'énergie acoustique diffusée le permet, un écart se forme entre les molécules du milieu jusqu'à créer un vide. Ce phénomène est appelé la cavitation ultrasonique. À même énergie, c'est ensuite la fréquence (Hz) qui détermine le type de bulles de cavitation, celles-ci sont stables (hautes fréquences) ou transitoires (basses fréquences).

2.4.3.2 Les bulles de cavitation

Les bulles de transition vont rapidement grossir jusqu'à leur point de rupture alors que les bulles de cavitation stables vont osciller en diamètre sur plusieurs cycles acoustiques avant de se rompre elles aussi [79], comme représentées en Figure 2-17.

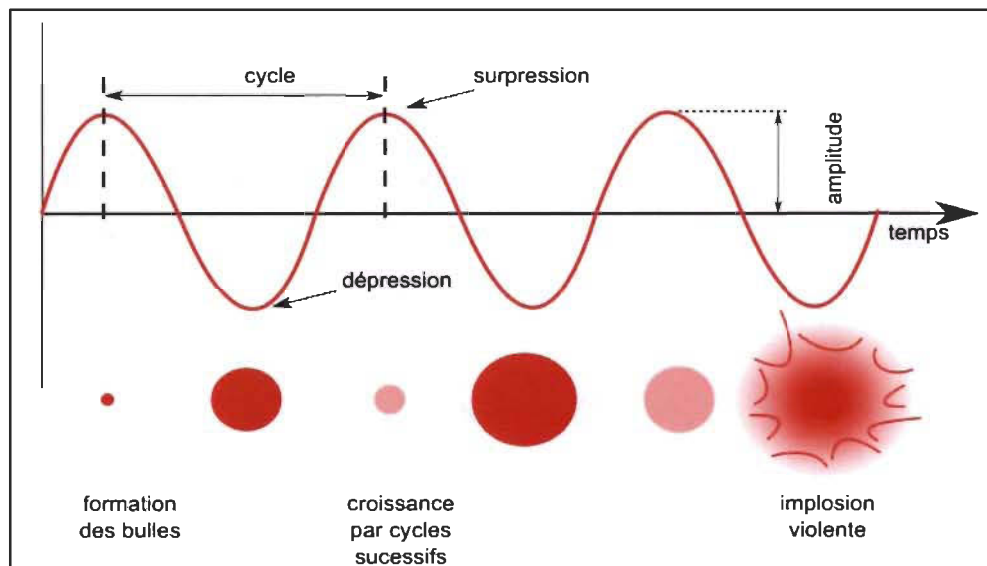


Figure 2-17 : Modèle théorique du comportement d'une bulle de cavitation

Afin d'expliquer le processus de la cavitation acoustique, la littérature se base sur la théorie de la cavitation à une seule bulle « single bubble cavitation ». Celle-ci nous indique que le processus se déroule en trois étapes [12] :

1- La formation de la bulle :

Lors de la propagation des ondes ultrasoniques, la pression en un point donné du milieu est alternativement négative puis positive. Elles sont assimilées respectivement à des phases de décompression et des phases de compression du cycle ultrasonique respectivement (voir Figure 2-17). À cause de la pression négative, le liquide est « étiré » jusqu'à ce que la distance entre les molécules soit suffisamment grande pour initier la cavitation, soit la formation d'une bulle. Celle-ci contiendra, la plupart du temps, des vapeurs de solvant et/ou des gaz dissouts. Le seuil de Blake représente la pression minimale requise pour la formation de bulles dans un milieu donné. Ce seuil de pression est également une indication de la puissance potentiellement délivrée par la bulle lors de son implosion. En effet, plus le seuil est élevé, plus l'implosion de la bulle sera puissante. Il est avant tout dépendant de la pression hydrostatique et de la tension de surface du liquide dans lequel les ultrasons sont appliqués. Il est calculé grâce à l'équation suivante :

$$P_b \sim P_h + 0.77\sigma/R \quad \text{Éq. 2-4}$$

Où P_b est la pression du seuil de Blake, P_h , la pression hydrostatique, σ la tension de surface du liquide et R le rayon de la bulle.

2- La croissance de la bulle :

Lors des phases de décompression (pression négative du milieu où se trouve la bulle), celle-ci va pouvoir croître, si possible, jusqu'à atteindre son diamètre maximal, qui se situe généralement entre 2 et 150 μm dépendamment de la fréquence ultrasonique appliquée. Cette taille maximale, ou taille de résonance peut être calculée de façon approximative grâce à l'équation suivante [76] :

$$Fa \times R \approx 3 \quad \text{Éq. 2-5}$$

Où F_a est la fréquence appliquée en Hertz et R le rayon de la bulle en mètre. De cette équation nous pouvons également connaître la fréquence de résonnance de la bulle F_b de la bulle qui est fonction de sa taille à un instant t du cycle ultrasonique, indépendamment de la fréquence appliquée.

$$F_b \approx 3/R \quad \text{Éq. 2-6}$$

Où F_b est la fréquence de résonnance de la bulle en Hertz et R , le rayon de la bulle.

3- L'implosion de la bulle

Une fois la phase de croissance terminée, la bulle est soumise à une phase de compression due à la pression positive entraînant la diminution du rayon R de la bulle. Lors de cette phase, si la fréquence de résonnance de la bulle F_b est supérieure ou égale à la fréquence appliquée F_a , alors la bulle implosera. Au contraire, si elle est inférieure, la bulle survivra à la phase de compression et continuera sa croissance au cycle suivant. F_b est fonction de certaines propriétés du milieu comme la densité du liquide, la tension de surface ou encore la pression statique, mais également du rayon de la bulle. Ainsi, après chaque phase de croissance, la fréquence de résonnance augmente.

Lorsque la bulle se rompt, l'énergie accumulée ainsi que la matière (gaz et vapeur) sont libérées dans le milieu proche de la bulle ($< 200 \mu\text{m}$) en un très court laps de temps. À cause du temps de diffusion trop court, le transfert ne se fait pas dans tout le milieu. Il en résulte une formation de points chauds locaux « local hotspots ». Ceci est dû au fait que l'énergie accumulée au sein de la bulle n'a pas le temps de se diffuser à travers tout le milieu. Ces points chauds présentent des températures et des pressions avoisinant les 5000 K et les 500 atmosphères, respectivement. De telles conditions conduisent vers la sonolyse de l'eau et favorise la création de radicaux libres à courte durée de vie tels que H^\bullet et OH^\bullet principalement [80] donnant lieu à un effet sonochimique, qui est plus prononcé avec l'utilisation de haute fréquence (≈ 100 à 1000 kHz). Les radicaux créés peuvent interagir entre eux pour créer de nouvelles espèces, la plus commune étant le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Figure 2-18)

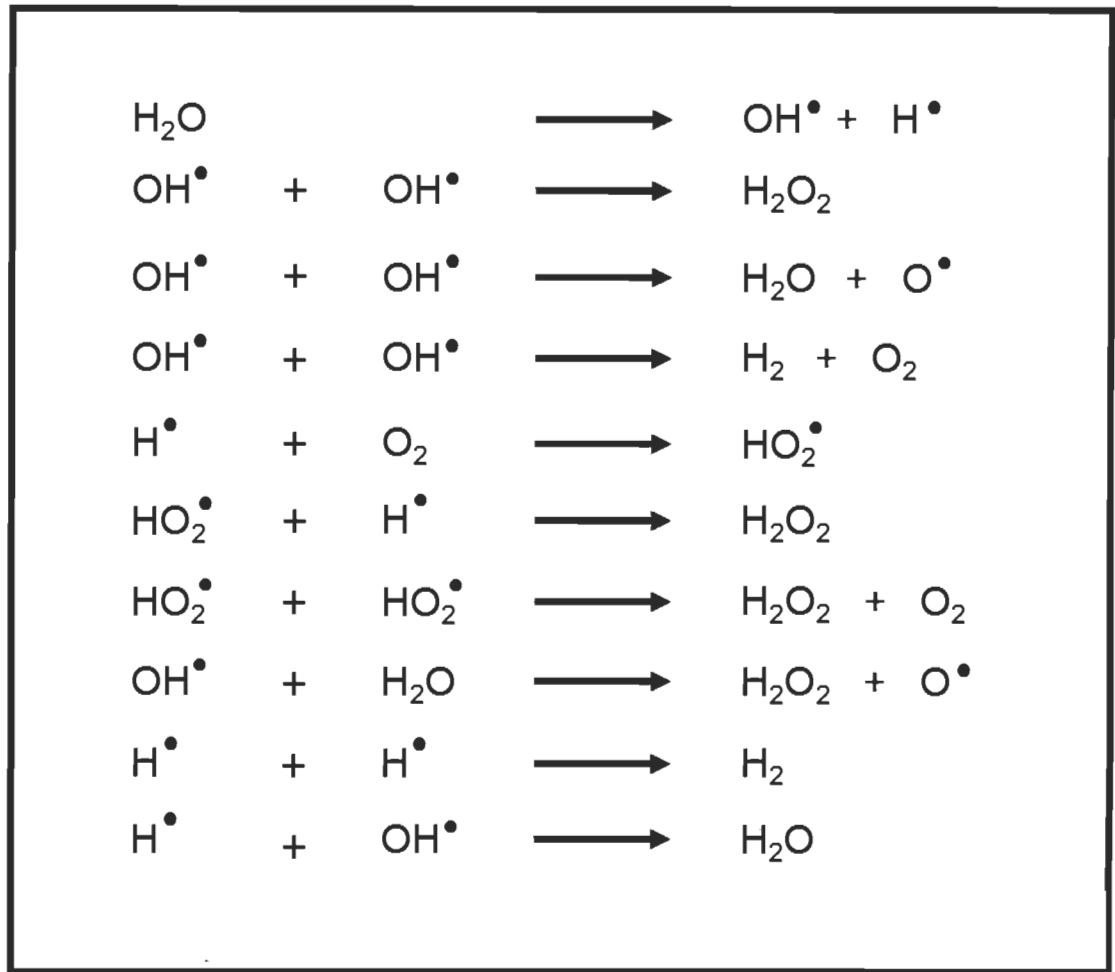


Figure 2-18 : Sonolyse de l'eau

Des travaux plus récents ont montré que la théorie des multiples bulles, bien que plus complexe due au fait de l'imprévisibilité de la distribution spatiale des bulles, serait plus proche de la réalité que le modèle de la cavitation à une seule bulle. En effet, celui-ci prend en compte l'influence des bulles avoisinantes. Ainsi 3 phénomènes majoritaires ont été identifiés [12] :

A - Diffusion rectifiée

En considérant qu'une bulle, une fois formée, va croître lors d'une phase à pression négative et implorer lors d'une phase à pression positive (si celle-ci a atteint sa taille de résonance), la diffusion rectifiée est la voie principale pour la croissance de la bulle. La diffusion rectifiée fait référence à un transfert de masse inégale qui a lieu au cours d'un

cycle acoustique. Le transfert de matière est plus important vers l'intérieur de la bulle (phase d'expansion) que vers l'extérieur (phase de compression) pour permettre à la bulle de grossir. Pour expliquer cela, Eller *et al.* [81] ont émis deux hypothèses expliquant l'expansion des bulles de cavitation : *l'effet de l'aire* et *l'effet de la coquille*.

La première hypothèse « effet de l'aire » se base sur le taux de diffusion de la matière qui est fonction de la surface disponible. De ce fait, la diffusion des gaz vers l'intérieur de la bulle se fait plus rapidement que la diffusion vers l'extérieur, car cela se produit en phase de décompression. À ce moment-là, la bulle présente le plus gros diamètre et est donc la plus grande surface disponible pour un transfert de masse que lorsqu'elle se trouve en phase de compression. Puisque plus de gaz entre dans la bulle qu'il n'en sort au cours d'un cycle, la bulle va grossir (Figure 2-17).

La deuxième hypothèse « effet de la coquille » repose sur l'épaisseur théorique de la paroi de la bulle qui est plus épaisse lors des phases de compression. De ce fait, le taux de diffusion est ralenti par rapport à une paroi plus fine. Ceci explique également le grossissement des bulles. Ceci est également valable lorsque la théorie de la cavitation à une seule bulle est envisagée, contrairement aux deux autres phénomènes.

B - Coalescence des bulles :

Comme pour la diffusion rectifiée, la coalescence des bulles est une voie pour la croissance des bulles. Celle-ci permet d'atteindre la taille de résonance des bulles plus rapidement, car deux bulles ou plus vont pouvoir n'en former qu'une. Bremond et al. [82] ont pu démontrer grâce à la photographie à haute vitesse, que lorsque deux bulles sont suffisamment proches et que l'intensité de la pression négative est suffisante, les bulles vont perdre leur caractère sphérique et vont s'attirer l'une l'autre pour coalescer. La distance que les bulles doivent atteindre pour que ce phénomène puisse se produire dépend de la pression acoustique. Par exemple, la distance seuil est de 200 μm à 10 kPa, alors qu'à 40 kPa elle peut monter jusqu'à 500 μm [75].

C - Implosion concentrée.

Dans la théorie de la cavitation à multiples bulles, il est admis que des nuages de bulles (petite zone dans le liquide où la concentration en bulle est plus élevée qu'ailleurs) peuvent se former. Par conséquent, si dans ce nuage une bulle vient à imploser, l'onde de choc en résultant va accélérer la montée à l'implosion des bulles avoisinantes. En effet, l'implosion d'une bulle a pour effet d'augmenter la température et la pression dans l'environnement proche. Ainsi, une réaction en chaîne rapide va entraîner l'implosion de toutes les bulles contenues dans le nuage. Cette implosion concentrée développe plus d'énergie que l'implosion de plusieurs bulles seules. En effet, l'énergie accumulée dans le nuage se propagera dans la même direction engendrant ainsi une concentration de l'énergie du nuage ce qui n'est pas le cas pour plusieurs bulles seules.

2.4.3.3 Facteurs influents

A - Fréquence appliquée

La fréquence est bien évidemment un facteur important, car le choix de cette dernière détermine l'effet majoritaire (mécanique ou chimique), donc le type de cavitation et de bulles. Par exemple, à haute fréquence, les cycles de cavitation sont plus courts qu'à basse fréquence ce qui permet d'obtenir une cavitation plus efficace, car plus de bulles seront formées par unité de temps. Donc la densité de bulles sera plus importante. Les basses fréquences, quant à elles, permettent d'obtenir des bulles plus énergétiques. Celles-ci grossissent rapidement jusqu'à atteindre leur taille de résonance et imploser, ce qui ne permet pas de s'équilibrer et de se stabiliser. Ainsi, aucune réaction ne consomme l'énergie accumulée par la bulle, contrairement aux bulles produites à hautes fréquences qui oscillent en diamètre sur plusieurs cycles avant de se rompre. Le choix de la fréquence se fait en fonction de l'objectif choisi et du rôle souhaité pour les ultrasons. Afin de quantifier et qualifier les effets des ultrasons, de nombreuses méthodes existent et sont résumées dans le Tableau 2-2 réalisé par Luo et al. [12].

Tableau 2-2 : Méthodes de qualification et quantification de la cavitation et de ses effets secondaires

Méthodes	Capteurs	Principe de la mesure
Spectroscopiques		
Fréquence Acoustique	Hydrophone	Les bulles stables et transitoires oscillent à des fréquences subharmoniques, harmoniques et ultra-harmoniques produisent une variation de la pression acoustique locale.
Sonoluminescence	Intensité de la lumière	L'intensité lumineuse est détectée et tracée en fonction de la longueur d'onde de balayage de 300-900 nm (plage ultraviolet-visible).
Chimiques		
Méthode à l'iode	Radical OH	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}^+$ $\text{I}^- + \text{OH} \rightarrow \text{I}_2^- \rightarrow \text{I}_3^-$ I_3^- concentration déterminée par spectroscopie ultraviolette.
Méthode de Fricke		$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}^+$, $\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ Concentration de Fe^{3+} déterminée par spectroscopie ultraviolette.
Méthode à l'acide salicylique		Hydroxylation de l'acide salicylique par le radical OH. Concentration en acide salicylique déterminée par HPLC.
Méthode à l'acide téréphtalique		$\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3\text{OH}(\text{COOH})_2$ Concentration en acide hydroxytéréphtalique déterminée par spectroscopie de fluorescence.
Sonoluminescence		3-aminophtalhydrazide (luminol) $+ \cdot\text{OH} \rightarrow 3\text{-aminophtalate,}$ en solution alcaline Émission de lumière bleue du 3-aminophtalate proportionnelle à la concentration.
Physiques		
Érosion d'une feuille d'aluminium	Feuille d'aluminium	Indentations sur la feuille et la perte de masse.
Diffusion laser	Atténuation de la lumière	Concentration volumétrique de bulles via la loi de Beer-Lambert.
Laser Doppler	Variation de la fréquence	Vitesse des bulles à partir de la variation de fréquence entre la dispersion et les ondes incidentes pendant que la taille des bulles varie selon le déplacement de phase entre la dispersion et les ondes réfléchies.

A - Propriétés du milieu

Les ultrasons ayant besoin d'un fluide pour se propager, la nature du milieu dans lequel a lieu la cavitation est déterminante pour l'efficacité des bulles sur le produit traité ou les réactions. Les propriétés du solvant influencent la capacité des ultrasons à former des bulles ainsi que l'énergie délivrée lors de l'implosion.

Viscosité et température.

La viscosité, et de surcroît la température, possède une influence déterminante sur la force de l'implosion des bulles. Si la viscosité du fluide est élevée, la création d'une bulle de cavitation demandera plus d'énergie, car les particules du fluide seront plus difficiles à déplacer. Par conséquent, lorsque la bulle implosera, elle développera plus d'énergie. De manière générale, une viscosité basse, une volatilité relativement basse et une tension de surface élevée seront favorables à une cavitation efficace. [12]. De même, l'eau est le solvant le plus utilisé, car il possède une plus grande intensité cavitationnelle que la plupart des solvants organiques.

1. Tension de surface

Au-delà d'être influencée par la température, la tension de surface peut être modifiée grâce à l'ajout de tensio-actifs. Ceux-ci vont diminuer les tensions de surface du liquide, dans le cas de la cavitation à multiples bulles, on aura pour effet de diminuer la capacité des bulles à coalescer, mais cela permettra à la place de favoriser et accélérer le grossissement des bulles par diffusion rectifiée.

2. Homogénéité

Le phénomène de cavitation a lieu le plus souvent aux endroits hétérogènes du solvant (impuretés, bulles du cycle précédent, parois du réacteur, surface du solide à traiter...), car au niveau des interfaces, la différence de tension de surface de part et d'autre rend plus facile la création de bulles puisque cela nécessite moins d'énergie. Par exemple, aucune cavitation n'est possible dans de l'eau ultra pure, car celle-ci ne contient aucun gaz solubilisé qui favorisent la création et croissance initiale. Or, plus il y a de gaz solubles

dans le milieu, plus les bulles auront de l'énergie, comme vu précédemment en section 2.4.3.2. De plus, la direction de jet matière et d'énergie évoquée précédemment est déterminée par les tensions de surface qui entourent les bulles. Si le milieu est homogène, alors la propagation du jet sera multidirectionnelle. Si le milieu est hétérogène, le jet aura tendance à se diriger vers la surface proche de laquelle se trouvait la bulle, comme illustré en Figure 2-19 [74].

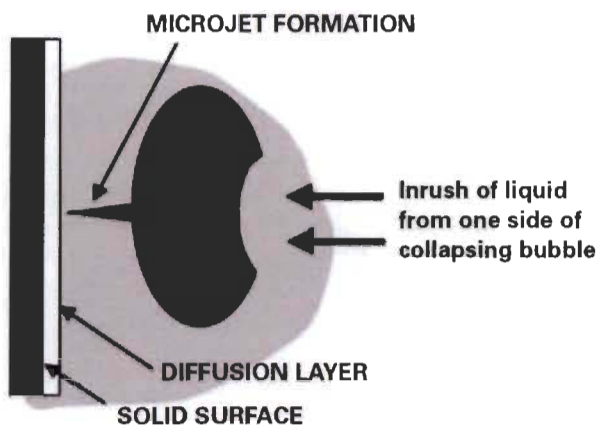


Figure 2-19 : Représentation schématique de l'implosion d'une bulle de cavitation en milieu hétérogène

Il a été constaté que l'ajout de certains additifs comme des particules solides (CuO), des sels (NaCl) ou des promoteurs de radicaux (H_2O_2), ont une influence positive sur le rendement de la cavitation. Cela signifie que la production de bulles est plus importante, car ses produits augmentent le nombre de sites de création et que par le fait même, ces dernières sont plus énergétiques, car en plus grande quantité.

La nature des gaz dissous dans le liquide a également une importance. Lors de la formation de la bulle et de son grossissement, une partie des gaz dissous est piégée avec les vapeurs du liquide. Or, des réactions chimiques ou de dissociation des molécules volatiles piégées dans la bulle peuvent se produire. Cela va consommer une partie de l'énergie accumulée par la bulle et aura pour effet de diminuer l'intensité de l'implosion ainsi que les conséquences qu'elle entraîne (augmentation de pression et de température, onde de choc.)

A - Appareillage

Plusieurs types d'appareillages pour la transmission des ultrasons existent à ce jour. Chacun présente des caractéristiques particulières qui influent à la fois sur le mode de transmission, mais aussi sur l'efficacité de la transmission.

1. Sondes

Un grand nombre de réactions ultrasoniques se fait à basse fréquence (20 kHz) à l'aide d'une sonde ultrasonique [12]. La forme particulière des sondes, appelées « Horn » en anglais (corne), permet d'amplifier la vibration mécanique de l'onde sonore qui traverse la corne (voir Figure 2-20 [83]). Il en résulte une intensité acoustique plus importante que dans d'autres types de matériels ultrasoniques. Cette intensité permet de générer de très fortes forces mécaniques ce qui est très utile pour des réactions comme la réduction de taille de particules ou bien l'émulsion. Cependant, ce système présente le gros désavantage de concentrer toute l'énergie au bout de la corne [77].

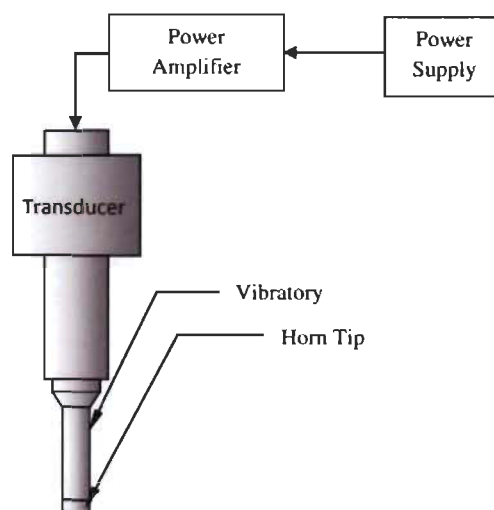


Figure 2-20: Schéma représentatif d'une sonde ultrasonique "Horn type".

2. Bain

Opéré en discontinue, le bain ultrasonique est l'appareillage que l'on retrouve le plus souvent au niveau du laboratoire, car il est simple et peu coûteux. Le plus souvent utilisé à des fréquences entre 40 et 50 kHz, il permet aujourd'hui de travailler sur une grande gamme de fréquences et de puissances (jusqu'à 1000 W). La plupart du temps, il offre la possibilité de contrôler la température du fluide dans le bain. De plus, il existe des adaptations pour travailler en sur-pression ($> 1\text{ bar}$) ou en sous-pression ($< 1\text{ bar}$). Contrairement aux sondes, un bain ultrasonique est souvent composé de plusieurs transducteurs répartis sous le fond du bain, qui permettent un traitement plus homogène du milieu. Cependant, cette configuration vient limiter les volumes de traitements [75,77].

3. *Système à circulation continue ou « sonotube »*

À l'échelle industrielle, ce sont des systèmes à flux continu, aussi appelés sonotube, qui sont utilisés car ils permettent de traiter de grands volumes ainsi que des fluides plus visqueux que de l'eau. En général, il s'agit d'un tube ultrasonique situé en dehors du réacteur de base, au travers duquel le milieu réactionnel est pompé. Cela assure l'uniformité du traitement. Ces appareillages sont le plus souvent équipés d'échangeurs de chaleur pour contrôler la température de réaction ainsi que certaines propriétés du milieu [75].

2.4.4 L'utilisation des ultrasons sur la biomasse lignocellulosique

Dans le cadre des recherches pour déterminer une méthode économique et efficace pour extraire les composés du bois tout en restant à des conditions de pression et de température normale [84], les ultrasons ont été étudiés comme étant une solution viable grâce à la grande force localisée qui peut être déployée via la cavitation. Les différentes études sur les ultrasons montrent bien souvent, leur capacité à favoriser des réactions chimiques. Le plus souvent, cela se traduit par des réactions plus courtes, dans des milieux plus doux (température moins élevée, quantité de produits chimiques diminuée...). Aujourd'hui, l'importance de l'étude de leurs effets sur des matériaux lignocellulosiques est renforcée par l'intérêt porté aux énergies vertes et renouvelables. De plus, bien qu'il existe des méthodes physiques et chimiques pour caractériser les effets des ultrasons, il est encore nécessaire de faire des suppositions et de se reposer sur des modèles théoriques.

Les ultrasons peuvent, dans un premier temps permettre de nettoyer la biomasse de ses impuretés comme les silices ou les cires. Dans un deuxième temps, un traitement de la biomasse par ultrasons mène à l'affaiblissement, voire à la rupture des liaisons intermoléculaires des composants lignocellulosiques, ce qui a pour conséquence de faciliter la dissolution de la cellulose, des hémicelluloses et des lignines. He et al. (2017) [85] ont constaté que la morphologie de surface se voyait modifiée après l'utilisation d'ultrasons. Les microfibrilles qui se trouvaient normalement en surface du bois, n'apparaissaient plus au MEB après un traitement ultrasonique à 28 kHz. Ceci confirme que les liaisons sont affectées par les ultrasons. Une surexposition peut d'ailleurs entraîner la formation d'un gel.

Leur utilisation aide aux réactions thermochimiques et biochimiques puisque la sonolyse permet de réduire la température de réaction et la quantité de solvant, tout en diminuant le temps de réaction d'une hydrolyse de près de 80 % [12]. Ceci est dû à l'environnement physico-chimique particulier qu'offrent les ultrasons à la biomasse, entraînant une meilleure efficacité de la réaction et du catalyseur et intensifie les transferts de masse et de chaleur.

L'efficacité du traitement dépend avant tout de la taille des particules ainsi que de la distribution des molécules dans la biomasse [86]. Il a été montré, que l'extraction de la lignine dans de l'éthanol à 95 % était plus efficace avec les ultrasons qu'avec une agitation conventionnelle [20]. En ce qui concerne la cellulose, les liaisons hydrogènes qui confèrent une certaine rigidité sont rompues sous la force des ondes de choc. Une diminution du degré de polymérisation, du poids moléculaire et de la cristallinité, ainsi qu'une augmentation de l'hydrophobicité et de la réactivité peut également être constatée [42]. Malgré cela, la structure chimique de base des composés du bois ne semble pas impactée.

2.4.5 Applications des ultrasons

Depuis longtemps, les ultrasons sont utilisés à très haute fréquence (> 1 MHz) pour l'imagerie médicale. De nos jours, on s'intéresse à l'aspect de procédé vert des ultrasons. Étant particulièrement efficaces contre des contaminants biologiques, ils sont

principalement utilisés pour la dépollution d'effluents ou de surfaces. Les parois d'agents biologiques, comme les bactéries se voient brisées sous la force de l'onde de choc développer par les ultrasons à basse fréquence.

Grâce à cela, très peu voire aucun produit chimique n'est nécessaire. Une décontamination chimique est également possible avec des ultrasons. L'association de l'effet mécanique et chimique est parfaite pour oxyder et détruire de gros polluants tels que le dichlorométhane (CH_2Cl_2) ou encore le tétrachlorométhane (CCl_4). Les ultrasons sont également utilisés comme catalyseur de réaction chimique, ainsi que pour synthétiser des nanoparticules amorphes de métaux ou oxyde de métaux. L'aspect bénéfique environnemental des ultrasons est indéniable [75,76].

Tableau 2-3 : Exemple de prétraitements ultrasoniques et leurs effets sur la biomasse ainsi que le processus subséquent

Matériel	Conditions du traitement				Effets Observés	Références
	Fréquence (kHz)	Puissance (W/mL)	Rapport Solide/Liquide	Milieu		
Poudre d'eucalyptus	28	0,428	1 : 10	Eau déminéralisée, Soude (NaOH), Acide acétique	<ul style="list-style-type: none"> - Diminution de la teneur en Calcium, Potassium, Magnésium. - Erosion de la surface - Aide à l'extraction des composés principaux 	[85]
Farine de maïs	40	1,58	1 : 4	Eau	<ul style="list-style-type: none"> - Augmentation du rendement de glucose après liquéfaction jusqu'à 31,6% - Augmentation de la concentration en bio-éthanol après fermentation. 	[12]
Cellulose microcristaline	20	1,5	1 : 4	Eau	<ul style="list-style-type: none"> - Diminution de la taille des particules (38µm → 0,3 µm) - Diminution du temps de l'hydrolyse de la cellulose - Augmentation du rendement en glucose - Plus grande sélectivité de l'hydrolyse, moins de produits secondaires 	[12]
	45	0,01	-	Liquide ionique	<ul style="list-style-type: none"> - Rendement de l'hydrolyse enzymatique de la cellulose augmente de 75,6% à 95,5 % avec l'aide des ultrasons 	[12]
Tige de canne à sucre	24	2,0	1 : 20	Soude (NaOH) 20%	<ul style="list-style-type: none"> - Augmentation de l'extraction de lignine jusqu'à 75% - Augmentation du rendement en éthanol après hydrolyse 	[12]
Copeaux de bambou	35	1,0	1 : 22	Ethanol (95%)	<ul style="list-style-type: none"> - Augmente l'extraction de lignine et de glucose jusqu'à 62,13% et 91,58% respectivement 	[20]

2.5 Bilan de la revue de littérature

À cause des changements climatiques, de la demande grandissante en énergie, de l'augmentation des prix des carburants fossiles et leur futur épuisement, un grand intérêt se porte aujourd'hui sur les carburants provenant de sources renouvelables, dit biocarburants. La biomasse lignocellulosique, une source renouvelable à l'échelle de l'homme, est depuis longtemps utilisée pour la production d'énergie, notamment à travers la combustion. Toutefois, il apparaît que ce système n'est pas le plus efficace pour produire de l'énergie à partir du bois. Un procédé de conversion thermochimique, la pyrolyse, permet la densification énergétique du bois en huile pyrolytique. Cette huile est un produit d'avenir, car ses caractéristiques physiques et chimiques sont particulièrement intéressantes dans le contexte actuel. On retient en particulier une énergie calorifique en moyenne de 20 MJ/kg, ce qui représente la moitié de l'énergie développée par le diesel.

Cependant, afin d'atteindre l'objectif principal qui est de remplacer certains carburants fossiles, il est nécessaire d'optimiser cette transformation. De nombreuses recherches portent d'ailleurs sur l'amélioration du rendement en huile pyrolytique à travers des prétraitements thermiques, chimiques ou encore biologiques. Cependant, un autre facteur pousse les recherches à se réorienter : l'écologie. En effet, la majeure partie des procédés sont polluants et/ou coûteux à cause de la durée nécessaire pour les appliquer. La recherche d'un procédé vert est donc devenue une nécessité dans l'optique d'atteindre ces nouveaux objectifs tout en respectant les contraintes environnementales posées par les réglementations gouvernementales.

C'est pourquoi les recherches se tournent à présent vers les ultrasons. Cette technologie apparue au début du XX^e siècle a déjà démontré son efficacité en tant que catalyseur vert, mais aussi en tant que dépolluant pour les contaminations chimiques ou biologiques. Ainsi leurs utilisations pour de nombreuses réactions ou modifications attirent de plus en plus l'attention. En témoigne le nombre grandissant de publications sur le sujet (Figure 2-16). Cependant, très peu de publications portent expressément sur leur utilisation comme prétraitement de la biomasse avant une pyrolyse. À ce jour, on dénombre moins d'une dizaine de publications sur le sujet. Actuellement, ils sont principalement utilisés dans le processus de conversion des sucres en éthanol.

Des études plus poussées sur la combinaison de cette technologie d'avenir avec la pyrolyse apparaissent comme une voie intéressante à explorer. C'est pourquoi nous nous sommes concentrés dans un premier temps à dégager les principaux effets d'un traitement ultrasonique de copeaux de bois, sur le rendement en bio-huile d'une pyrolyse, à travers un traitement à 40, 68 et 170 kHz, pendant différents temps d'exposition (0,5, 1 et 2 heures), ainsi que les différentes combinaisons de ces deux paramètres. Dans un second temps, nous nous sommes attardés à déterminer les facteurs pouvant influencer un éventuel traitement fonctionnel et quels en était les effets sur la structure du bois, le rendement en bio-huile et la composition chimique des ces derniers, ainsi que ce qui pourrait prévenir sa mise à l'échelle pilote.

Chapitre 3 - Matériels et méthodes

3.1 Matériels

3.1.1 Matière première

Tout au long de cette étude, un seul type de matière première a été utilisé. Il s'agit de copeaux (Figure 3-1) de bois, fournis par une usine de pâtes et papiers de l'est du Canada alimentée principalement par des résineux (épicéa, sapin, pin, mélèze). Une fois reçu, les copeaux ont été lavés à l'eau pour éliminer les impuretés telles que le sable ou encore les matières plastiques, puis séchés à l'air ambiant. Enfin, ils sont broyés à travers une grille de dimension 5 mm par 5 mm afin d'obtenir des copeaux de tailles relativement fines pour favoriser la pyrolyse.



Figure 3-1 : De la gauche vers la droite, copeaux de bois une fois lavés et séchés, après un premier broyage, de taille désirée

3.1.2 Pyrolyseur à l'échelle du laboratoire

Afin de produire de la bio-huile, un pyrolyseur à l'échelle du laboratoire en acier inoxydable de 36 cm de long et de diamètre intérieur de 8 cm a été construit par notre laboratoire (Figure 3-2) [4]. Celui-ci est chauffé par deux brûleurs au gaz naturel. Le

réacteur est relié à une sonde thermostatique qui nous indique la température dans le réacteur.

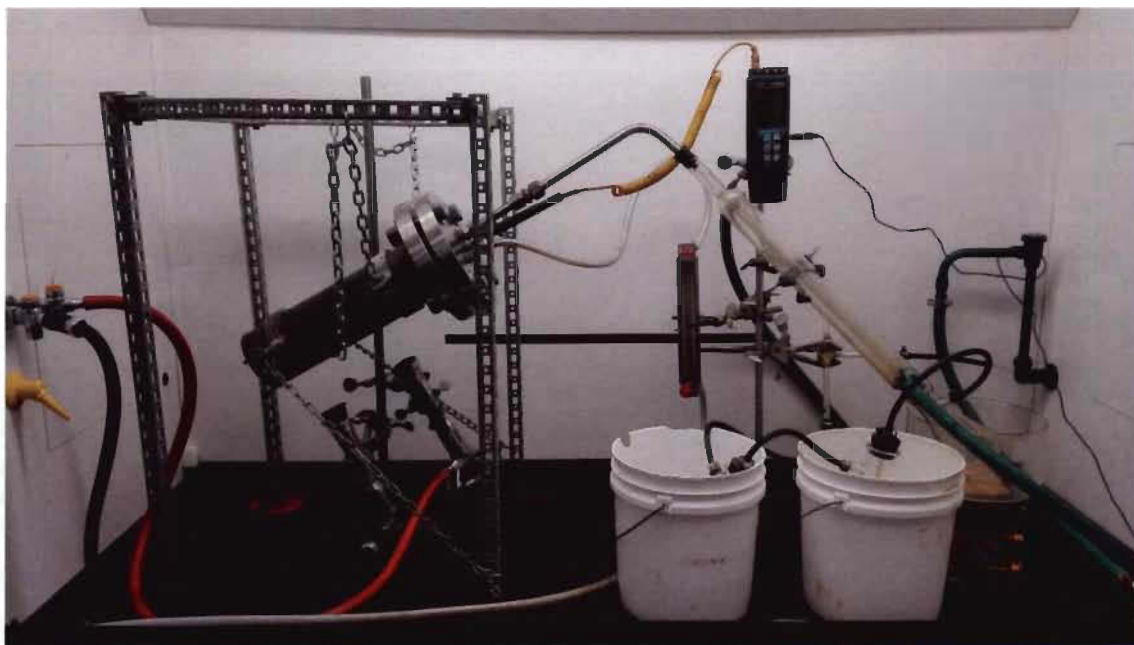
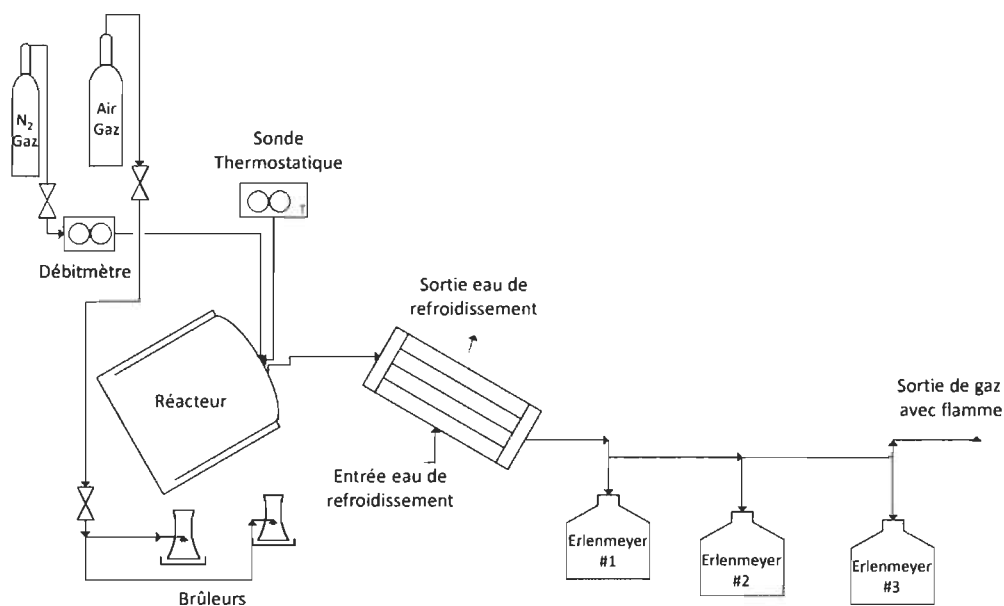


Figure 3-2 : Schéma du montage de pyrolyse à l'échelle du laboratoire utilisé pour cette étude (haut) et sa photo (bas)

Lorsque le bois est brûlé, les matières extraites se transforment en vapeur et passent dans un tuyau jusqu'au condenseur droit. Ensuite les vapeurs passent dans un premier erlenmeyer refroidit avec un bain d'eau (Erlenmeyer #1 ou E₁), puis dans un deuxième avec de la glace (Erlenmeyer #2 ou E₂) et enfin dans le troisième avec de la saumure (Erlenmeyer #3 ou E₃) avec des températures d'environ 10, 0 et -15 °C, respectivement. Ce système permet une meilleure séparation des différents composants en fonction de leur volatilité et donc de leur « poids ». Pour assurer l'atmosphère inerte, un débit d'azote circule dans le montage tout au long de l'expérience et le réacteur est scellé à l'aide d'une bride boulonnée. Les gaz de sortie étant constitués de divers produits chimiques, une flamme est allumée au niveau de cette sortie pour éviter toute accumulation de gaz toxiques ou inflammables. En plus d'être une mesure de sécurité, cette flamme constitue également une indication sur l'avancement de la pyrolyse. En effet, lorsque celle-ci s'éteint, cela signifie que la pyrolyse est terminée. Cette indication a été utilisée au cours de toutes les pyrolyses pour s'assurer de la fin de la pyrolyse.

3.1.3 Équipements ultrasoniques

Pour les deux types d'équipements, des générateurs de fréquence commerciale de 40, 68 et 170 kHz ont été utilisés pour produire entre 125 et 1000 W d'énergie ultrasonore nominale. De plus, les systèmes ont été calibrés selon la méthode utilisée par Paquin et al. [87] afin de connaître l'effet ultrasonique (mécanique ou sonochimique) en fonction de la fréquence utilisée.

3.1.3.1 Bain ultrasonique

Les traitements ultrasoniques ont été réalisés dans un bain à ultrason, modèle BT90 de Ultrasonic Power Corporation (Freeport, Illinois, États-Unis) (Figure 3-3). Il est fait d'acier inoxydable de grade 316L et à une capacité de 34 L. Il est équipé de 12 transducteurs ultrasoniques, tous situés en dessous du fond du bain, comme décrit précédemment par Loranger et al. [4]. Ceux-ci seront utilisés avec les fréquences 40, 68 et 170 kHz et à une puissance nominale allant de 125 à 1000 W. Afin que les copeaux de bois restent un maximum dans le fond du bain pour assurer l'efficacité et l'homogénéité du traitement, ces derniers sont maintenus au fond du bain à l'aide d'une grille.

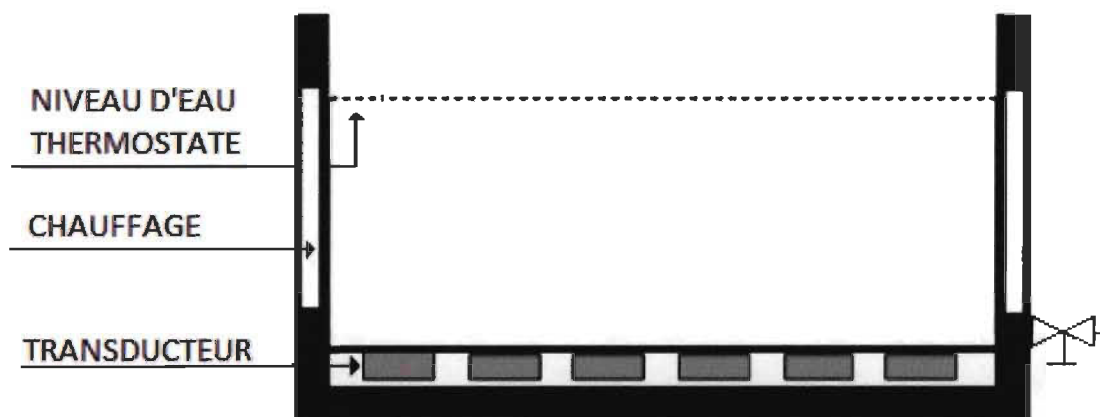


Figure 3-3 : Représentation schématique d'un bain à ultrasons modèle BT90 de Ultrasonic Power Corporation (USA)

3.1.3.2 Sonoréacteur à l'échelle pilote

Pour réaliser les traitements à l'échelle pilote, un sonoreacteur de 40 L avec une puissance nominale de 2000 W, décrit Loranger et al. [87], a été utilisé. Le sonoreactor a été construit avec 24 Vibra-bar® et un tuyau en acier inoxydable de grade 316L, qui a été fourni par Ultrasonic Power Corporation (Freeport, Illinois, États-Unis). Le tube ultrasonique a été équipé d'une gaine pour contrôler la température lors de l'expérimentation. Puisque le fonctionnement se fait en mode semi-continu à un débit de 12L/min, les copeaux de bois devaient être maintenus hors de la pompe afin de ne pas altérer son intégrité ou son fonctionnement. Par conséquent, quatre filets ont été utilisés pour contenir les copeaux de bois: deux petits (Pe - 40 cm de long et 7 cm de diamètre) aux extrémités et deux grands (Gr - 60 cm de long et 7 cm de diamètre) au milieu comme le montre la Figure 3-4. Seuls les filets au milieu du réacteur (Gr) sont assurés d'être pleinement traités, c'est pourquoi seul le bois des grands filets a été récupéré pour la pyrolyse. Le système n'étant pas pressurisé, aucun contrôle de la pression n'a été effectué.

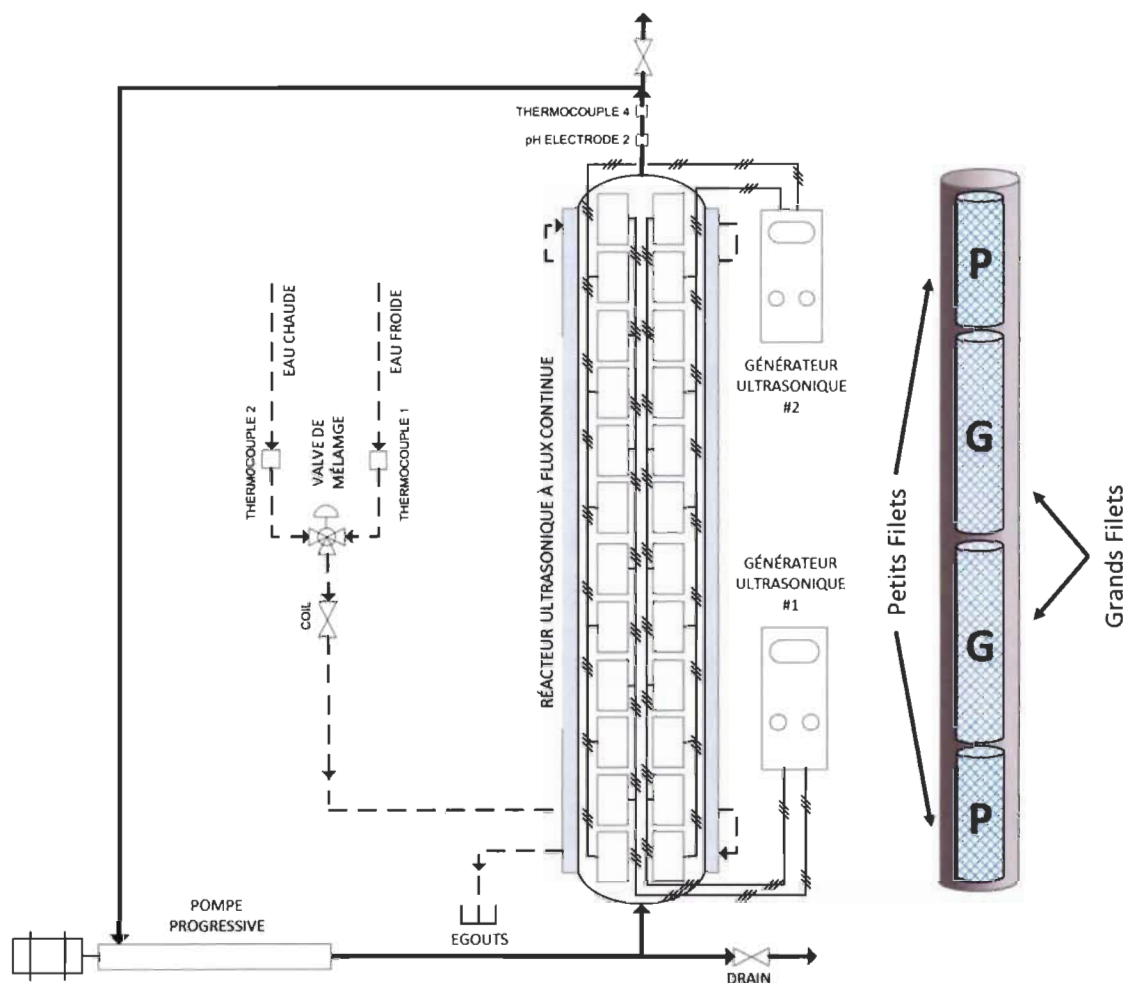


Figure 3-4 : Représentation schématique du sonoréacteur à l'échelle pilote et de la disposition des filets à l'intérieur du tube ultrasonique

3.2 Méthodes

Les méthodes de traitements (ultrasoniques et thermiques) et d'analyses sont expliquées dans les trois articles composant le présent mémoire, à l'exception du bilan énergétique (Chapitre 7). Par conséquent, seule la méthode de calculs du bilan énergétique est détaillée dans cette section.

3.2.1 Calculs du rendement des produits de la pyrolyse

Les rendements sont exprimés en pourcentage massique d'après les masses de bois introduites (B) et les masses de liquide (L) et de charbon récupérés (C). Le rendement des

gaz (G) est calculé par soustraction des liquides (L) et du Charbon (C) à la masse de bois introduite (B). Nous prenons également en compte une certaine perte exprimée par les résidus (R).

3.2.2 Bilan énergétique

La plus-value d'un nouveau traitement ou processus ne prends de valeur que si ce dernier est économiquement viable pour les industriels. Pour cela, nous avons calculé la quantité d'énergie réinvestie ($E_{supp.}$) par rapport à l'énergie de départ (E_i), pour notre système à l'échelle du laboratoire.

$$E_i = QGN * CPGN \quad \text{Éq. 3-1}$$

$$EUS = P * t \quad \text{Éq. 3-2}$$

$$E_{supp.} = (EUS / E_i) * 100 \quad \text{Éq. 3-3}$$

Avec :

E_i , l'énergie utilisée pour une pyrolyse classique à l'échelle du laboratoire

QGN, le débit de gaz naturel

CPGN, le pouvoir calorifique du gaz naturel

EUS, l'énergie consommée par le traitement ultrasonique

P, la puissance du traitement ultrasonique

t, le temps du traitement

$E_{supp.}$, le pourcentage d'énergie réinvestie pour le traitement ultrasonique par rapport à l'énergie normalement nécessaire à la pyrolyse à l'échelle du laboratoire.

3.2.3 Schéma descriptif sommaire de la méthodologie expérimentale

Pour faciliter la compréhension du lecteur, la Figure 3-5 a été insérée. Celle-ci correspond au procédé général des différents essais expérimentaux réalisés lors des études. Plus de précision est apporté dans les articles (Chapitre 4, 5 et 6), qui contiennent eux-mêmes un diagramme expérimental spécifique aux essais de chacun d'entre eux.

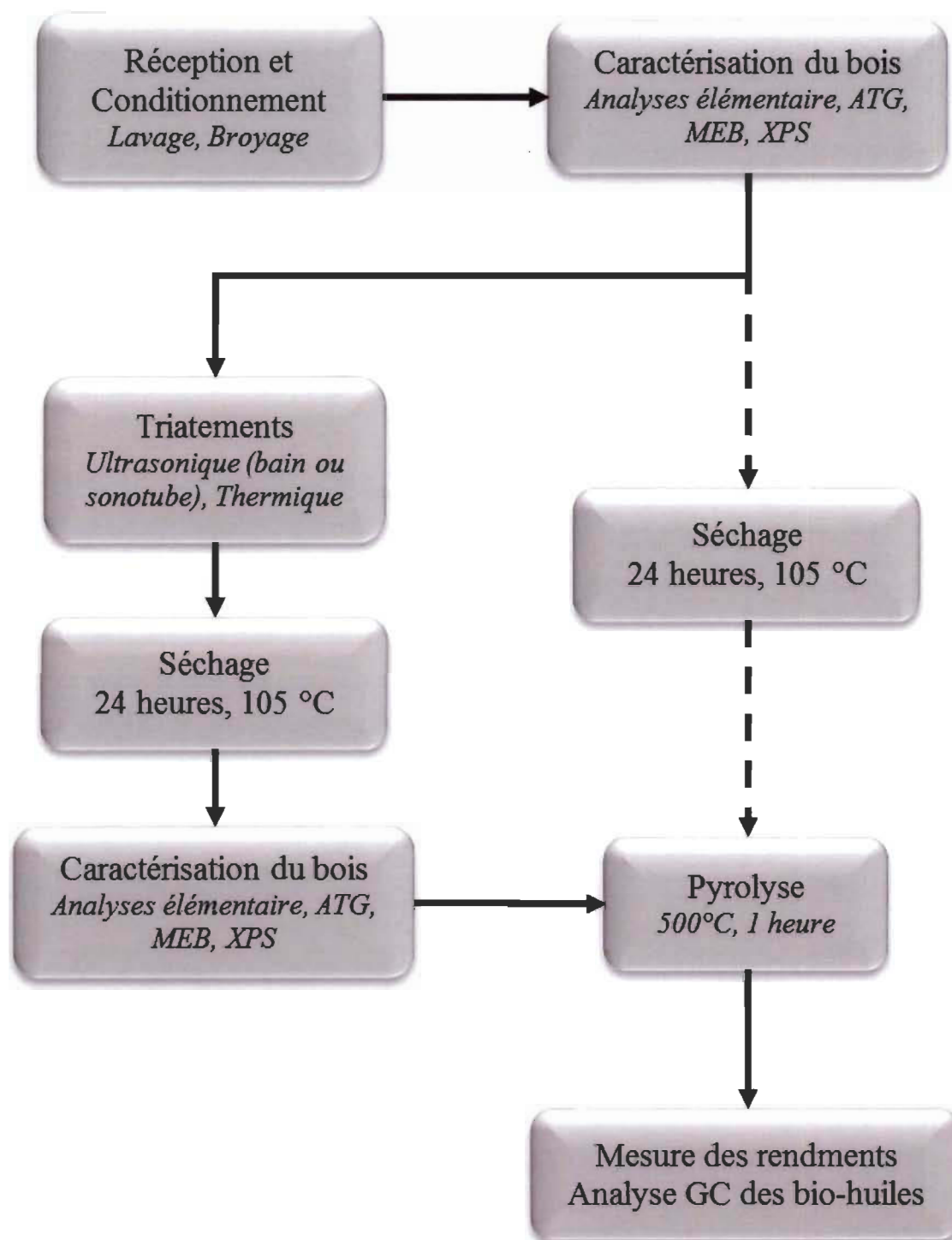


Figure 3-5 : Diagramme expérimental

Chapitre 4 - Article scientifique I

4.1 Avant-Propos

L'article scientifique I a pour titre anglophone: "Ultrasonic pretreatment effects on the bio-oil yield of a laboratory-scale slow wood pyrolysis". Cet article présente les premières expériences et résultats qui ont conduit à l'obtention d'un prétraitement optimal du bois pour la production de bio-huile. Il fait l'objet d'une publication dans le journal scientifique *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

Les auteurs et leurs coordonnées dans l'ordre :

Lucie CHERPOZAT, B.Sc

Étudiante à la maîtrise en science et génies des matériaux lignocellulosiques
Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : lucie.cherpozat@uqtr.ca

Eric Loranger, Ph.D.

Directeur de recherche pour la maîtrise et titulaire de la chaire de recherche Énergies et Technologies vertes et auteur pour la correspondance
Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : Eric.loranger1@uqtr.ca

Claude Daneault, Ph.D.

Co- Directeur pour la maîtrise
Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : Claude.Daneault@uqtr.ca

Contribution des auteurs : Mlle Cherpozat est l'auteur principal de cet article. Elle a effectué les expériences scientifiques et exposé les résultats en découlant. M. Loranger et M. Daneault, sont les directeurs et co-directeurs de la recherche.

4.2 Résumé

La recherche sur la conversion de la biomasse en énergie via la pyrolyse a émergé au cours des dernières années. La pyrolyse doit jouer un véritable rôle dans l'avenir pour la production de combustibles verts et comme moyen de revitalisation de l'industrie canadienne des pâtes et papiers. La pyrolyse ayant récemment été optimisée avec succès par l'utilisation de catalyseurs hétérogènes, l'attention a été attirée vers les ultrasons pour leur capacité à cliver les liaisons lignocellulosiques. Dans cette étude, nous avons étudié l'utilisation des techniques ultrasoniques comme prétraitement de la biomasse avant une pyrolyse du bois en se basant sur les rendements en bio-huiles. Des conditions différentes en termes de fréquence (40, 68 et 170 kHz), de temps (0,5, 1 et 1,5 h) et de puissance (125, 250, 500 et 1000 W) ont été explorées pour produire sur les mécanismes d'action primaire des ultrasons: les effets mécaniques et sonochimiques. La combinaison de l'utilisation de fréquences de 40 kHz et de 170 kHz dans une séquence de 0,5 h à 170 kHz et 1,5 h à 40 kHz et une puissance de 1000 W a été démontrée comme étant la meilleure, ce qui a permis d'obtenir une augmentation de 12% du rendement en bio-huile par rapport au bois non traité. Cependant, contrairement à ce qui a d'abord été pensé, la meilleure efficacité énergétique a été obtenue à faible puissance (125 W) avec un rapport de watt par pourcentage d'huile supplémentaire produite de 47. Par conséquent, selon l'objectif de production finale, les conditions ultrasonores ont été ajustées en conséquence. L'analyse chimique des huiles par GC n'a révélé aucune influence du prétraitement sur la composition finale des huiles récupérées.

4.3 Abstract

Research on biomass conversion into energy through pyrolysis has emerged in the past several years. Pyrolysis is believed to have a real future for green-fuel production and as the means of the revitalization of the Canadian pulp and paper industry. As pyrolysis

has recently been successfully optimized through the use of heterogeneous catalysts, attention has been drawn to ultrasound for its ability to cleave lignocellulosic bonds. In this study, we investigated the use of ultrasound techniques as a pretreatment for biomass before wood pyrolysis with respect to bio-oil yields. Different conditions in terms of frequency (40, 68 and 170 kHz), time (0.5, 1 and 1.5 h) and power (125, 250, 500 and 1000 W) were explored to include the primary action mechanisms of ultrasound: mechanical and sonochemical effects. The combination of using 40 kHz and 170 kHz frequencies in a sequence of 0.5 h at 170 kHz and 1.5 h at 40 kHz and a power of 1000 W has been demonstrated to be the best, achieving a 12% increase in bio-oil yield compared to untreated wood. However, contrary to what was thought at first, the best energy efficiency was obtained at lower power (125 W) with a Watt per percentage of extra oil produced ratio of 47. Therefore, depending on the final production goal, the ultrasonic conditions could be adjusted accordingly. Finally, the chemical analysis of the oils by GC indicated no influence of the pretreatment on the final composition of the recovered oils.

4.4 Introduction

For several years, the pulp and paper industry has sought to renew itself in the face of constant decreases in the traditional pulp and paper market, partly due to the rise of electronic media, as well as the emergence of the paper industry in China, which has led to a more competitive market [1]. To revive this industry, research has focused on new utilizations of raw wood that move away from conventional uses, especially the thermochemical conversion of forest biomass. Many technologies are already available, such as gasification, carbonization, and liquefaction. Among all of these technology, pyrolysis has attracted the most interest [2, 3]. Since one of the products of pyrolysis are bio-oils, which are a great carbon source, pyrolysis represents a potential source of energy. Beyond economic reasons, there is also an environmental aspect that has motivated this work. The human dependence on fossil fuels is a problem, especially because these energies cause considerable pollution and are not renewable, making their replacement a priority that we must address now in order to reduce their negative impact on the environment in the future [4].

The pyrolysis of wood biomass for the production of bio-oils has been found to be both a solution and a problem. Indeed, it is a simple process that is well-understood. This thermochemical conversion typically occurs at temperatures between 500 °C and 800 °C under an inert atmosphere and uses biomass with minimal water content (under 10 wt%) [5]. The process itself currently possesses good efficiency. For example, flash pyrolysis can achieve bio-oil yields ranging from 75 to 80 wt%. However, for the sake of the cost of production, we are seeking to optimize this process in order to have it work at lower temperatures and with fewer chemicals involved, thus emitting a minimal amount of pollutants into the atmosphere. We are also especially seeking to obtain the purest products possible in greater amounts.

To realize such ambitious objectives, studies of pyrolysis were undertaken. From the many possibilities, it was shown that fluidized bed reactors have given the best results in term of oil production [6]. The choice of cooling system was also shown to be of importance because its effectiveness determines the capability to recover the pyrolytic vapours. As systems configurations are reaching their limits, the use of homogeneous or heterogeneous catalysts (e.g., metal salts and ultrasound) are now explored. [7, 8]

By definition, ultrasound is acoustic energy at a frequency higher than the upper normal human hearing limit (20 kHz) and is normally limited up to 1 MHz. However, the efficiency range of power ultrasounds are more limited. In fact, from [9], the sonochemistry efficiency is at a maximum in the range of 200 kHz while the maximum mechanical effect is found at 20 kHz. The use of ultrasound as a technique for process optimization is of great interest as a result of its ability to promote chemical and thermal decomposition reactions [10]. In addition, studies have clearly shown that, thanks to the cavitation effect, the use of ultrasound can reduce the time of a biomass hydrolysis reaction up to 80% [11], which is useful while producing biofuels. Even more interesting, ultrasound has considerable potential to cleave the chemical bonds of the biomass components and thus could facilitate the extraction of compounds of interest, such as cellulose, hemicellulose or lignin [12]. With the partial destruction of lignocellulosic molecules, the energy needed for the complete thermal decomposition of biomass should not be as high [13], thus making the process easier through the use of ultrasound.

Ultrasound can exhibit mechanical effects, mainly at low frequencies (20 - 60 kHz), and sonochemical effects, mainly at high frequencies (100-1000 kHz), that need to be explored [14, 15]. The acoustic energy resulting from ultrasound allows the formation of stable cavitation bubbles (at high frequencies) or transient bubbles (at low frequency). Transient bubbles quickly grow to their breaking point, while stable cavitation bubbles oscillate in diameter over several acoustic cycles before also breaking [10]. When the bubbles implode, they create a violent jet of matter and energy. Surface tension variation in the fluid always guides the jet in the direction of a solid surface, resulting in an intense mechanical shock of up to 103 MPa. This violent fluid movement promotes microconvections, increasing the transport of fluids and solid particles [16]. At this stage, temperatures near 5000 °C and pressures of approximately 500 atmospheres in the vacuum cavitation bubble lead to water sonolysis and promote the formation of short-lived radicals, principally H^{\cdot} and OH^{\cdot} , [11] thus giving rise to sonochemical effects, especially when a high frequency is used ($\approx 100 - 1000$ kHz).

Unfortunately, the introduction of transducers directly into a pyrolysis reactor is not possible due to high temperature maintained inside, which would permanently damage them. Modern piezoelectric transducers cannot be used at such a high temperature (500 °C) because of the Curie point of the material they are composed of, thus limiting their use as well. To solve this limitation and still use ultrasound in a pyrolysis process, it is possible to incorporate ultrasound prior to the use of the pyrolysis reactor. The second possibility is to use ultrasound directly on the pyrolysis end products, which in our case are pyrolytic oils. This work was focused on the first of these solution: an ultrasonic pretreatment of wood chips at 40, 68 and 170 kHz, thereby enabling an investigation of both ultrasound effects at different exposure times (0.5, 1, and 2 h), as well as different combinations of these two parameters.

4.5 Experimental

4.5.1 Wood chips

The wood chips were provided by an eastern Canadian pulp and paper mill, which is mainly fed by softwood (spruce, fir, pine, and larch). Before being used, the chips were

washed in water to remove impurities such as sand or plastic, dried in ambient air, and then ground down to 5 mm by 5 mm needles before being pretreated with the ultrasound if needed. The wood chips were dried at 105 °C for at least 24 h before being used in the pyrolysis reactor.

4.5.2 Ultrasonic bath

Ultrasonic treatments were performed in a 34 liters ultrasonic bath, model BT90 from Ultrasonic Power Corporation (USA), made of 316 L stainless steel, as previously used by Loranger et al. [17]. It was equipped with 12 transducers, all of which were located below the bottom plate of the bath. Commercial frequency generators of 40, 68 and 170 kHz were used to produce between 125 and 1000 W of nominal ultrasonic energy. The exposure time at a given frequency or frequency combination was varied from 30 min to 2 h. For each treatment, the wood chips (200 g) were dipped into 4 liters of deionized water ($\Omega < 0.8 \mu\text{S}$). The wood chips were kept on the bottom of the bath with a weighted meshing, which allowed the wood chips to remain fully submerged and ensured that all introduced biomass was being treated by ultrasound. During the experiments, the temperature over time was recorded. The system was calibrated as described by M. Paquin et al. [18] for various ultrasonic frequencies and for the corresponding mechanism (sonochemical or mechanical effects).

4.5.3 Ultrasonic treatment

In order to assess the ultrasound effects mechanisms in our system configuration, i.e., sonochemical or mechanical, we have tried three frequencies, 40 kHz, 170 kHz and 68 kHz, to study respectively mechanical effect, sonochemical effect, and an intermediate. According to Paquin et al. [18] and Loranger et al. [19,20], who measured the effect on those ultrasonic apparatus thanks to power calibration (temperature increase) and iodide dosimetry as reported in Koda et al. [21], both effects are more or less observable depending on the range of frequencies used for the experiment. Thus, for each frequency, a ratio of observable mechanical effect/sonochemical effect could be estimated for the system. At 40 kHz, the ratio was close to 80/20, while at 170 kHz, the ratio was closer to 20/80. 68 kHz was found to have a value in the middle of the range as the ratio was about

50/50. Once an optimal condition was found, we then focused our attention on the best exposition time combinations for the bio-oil production. Each experiment was conducted at least three times, and the mean was reported as a single result. All ultrasonic treatments are shown in Table 4-1

Table 4-1: Ultrasonic treatment conditions (power, frequency, time of exposure)

Ultrasonic conditions.					
Experiments	Power (W)	Step #1		Step #2	
		Frequency (kHz)	Time (h)	Frequency (kHz)	Time (h)
A					
B	1000	40	1		
C		68	1		
D		170	1		
E		Soaking only	1	40	1
F		Soaking only	1	170	1
G		40	1	170	1
H		170	1	40	1
I*		170	0.5	40	0.5
J		170	0.5	40	1.5
K		170	1.5	40	0.5
L	500	170	1	40	1
M		170 kHz and 40 kHz, simultaneously for 2 h			
N	250	170	1	40	1
O	125	170	1	40	1
*: Repeated to achieve a total of 2 h of treatment (sequence Step 1/Step 2/Step 1/Step 2)					

Once the treatment was over, the totality of the exposed wood was recovered and dried in an oven (105 °C). After the ultrasound treatments, a slight water coloration was observed. Thus, the water from the bath was also recovered and analysed by GC-FID according to the method presented in section 2.6. From these results (data not shown) no

significant amount of organic compounds was found in the remaining water. To further confirm, weight measurement before and after the treatment J were also performed. Being the most conclusive condition, any change, if any, should be more evident. Weight measurement (data not shown) did not present any significant weight change of our sample, especially considering the potential errors coming from wood manipulation and recovery as well as the humidity content of wood chips, which can also be of influence.

4.5.4 Thermal treatment

As ultrasound is applied to a closed system, the energy is trapped in the medium, resulting in an increase in temperature. In pulp and paper applications, it is well-known that hot water alone could be used as an extraction medium [22]. Thus, the exact effect of an increased water temperature was determined in preliminary testing, and disregarding the heating rate of each experiments which could be slightly different, a maximum temperature of about 80 °C was achieved under ultrasounds. Thus, it has been chosen as a setpoint for thermal treatments. Exactly 200 g of wood chips was placed in a 2 liters crystallizer filled with tap water and preheated to 80 °C for a period of 1 to 2 h. The water temperature was controlled by a hotplate, and the wood chips were stirred to ensure homogeneity. Afterwards, they were dried at 105 °C for 48 hours before going through the pyrolysis process

4.5.5 Lab-scale pyrolyser

To produce bio-oil, a stainless steel lab scale pyrolyser was built as described by Loranger et al. [17] (Figure 4-1). Wood chips (140 g) were added into the cylindrical reactor (36 cm long with an 8 cm inner diameter) that was sealed using a bolted flange. Heating was accomplished at a rate of approximately 16 °C/min by two natural gas burners. However, as the necessary time for complete pyrolysis is between 1 and 1.5 h, depending on the treatment, our pyrolysis system belonged to the slow pyrolysis category. The reactor was connected to a thermocouple that indicated the temperature in the reactor. The produced vapours were recovered with a multiple stage condensing system made of three baths. The first flask was cooled with tap water (15 °C), the second with an ice-water mix (0 °C) and, finally, the third flask was placed into brine (-15 °C). This system

permitted a better separation of the different components according to their volatility and thus to their molecular weight. In our experiments, flask 1 mainly contained water and a small fraction of oils, flask 2 mainly contained oils, although a small quantity of water was still recovered, and flask 3 only contained a very small amount of oil. To ensure an inert atmosphere, a flow of nitrogen (10 mL/min) travelled in the entire system throughout the experiment. As the gas outlet was composed of various non-condensable chemicals, a flame was ignited at the outlet to prevent any accumulation.

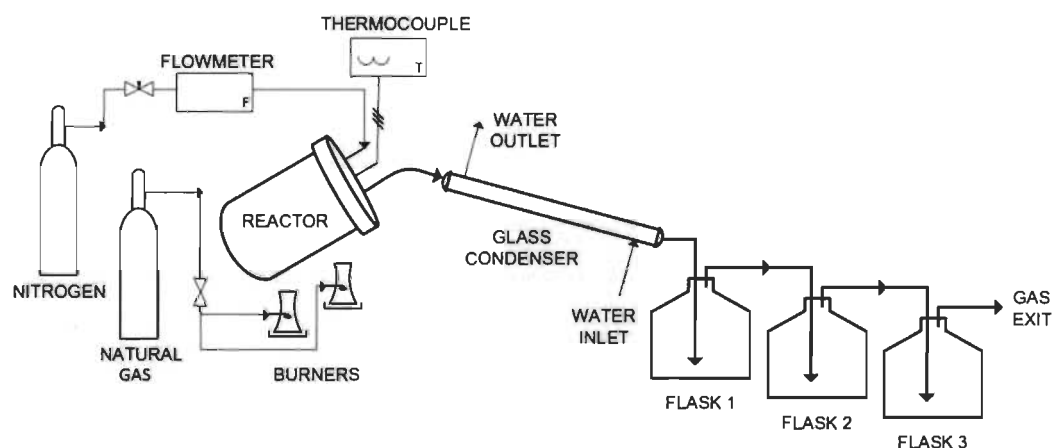


Figure 4-1 : Schematic diagram of the laboratory-scale pyrolyser

4.5.6 GC analysis

The bio-oil composition was established using an Agilent 7890B Gas Chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID) and a J&W Scientific DB-5.625 column (length: 30 m, internal diameter: 0.25 mm, film thickness: 0.25 μ m). The 1 μ L injection sample underwent two temperature ramps at 3 $^{\circ}$ C/min from 40 to 200 $^{\circ}$ C and at 6 $^{\circ}$ C/minutes from 200 to 300 $^{\circ}$ C. The sample was injected in split mode (50:1 ratio) before being carried through the column by a 0.6 mL/min helium gas flow to the FID detector. Considering the high chemical complexity of bio-oils, exact quantification was not carried out. Instead, the components were classified into five categories: lights, acids, alcohols, ketones and phenols. To obtain the retention time of these categories, a 44 components standard with various representatives of each chemical

family was injected, measured and classified. The oils from flask 1 and flask 2 were analysed separately, then the total composition of oil was calculated from these results.

4.5.7 Experimental process diagram

For an easier understanding our entire experimental process, Figure 4-2 presents the process diagram.

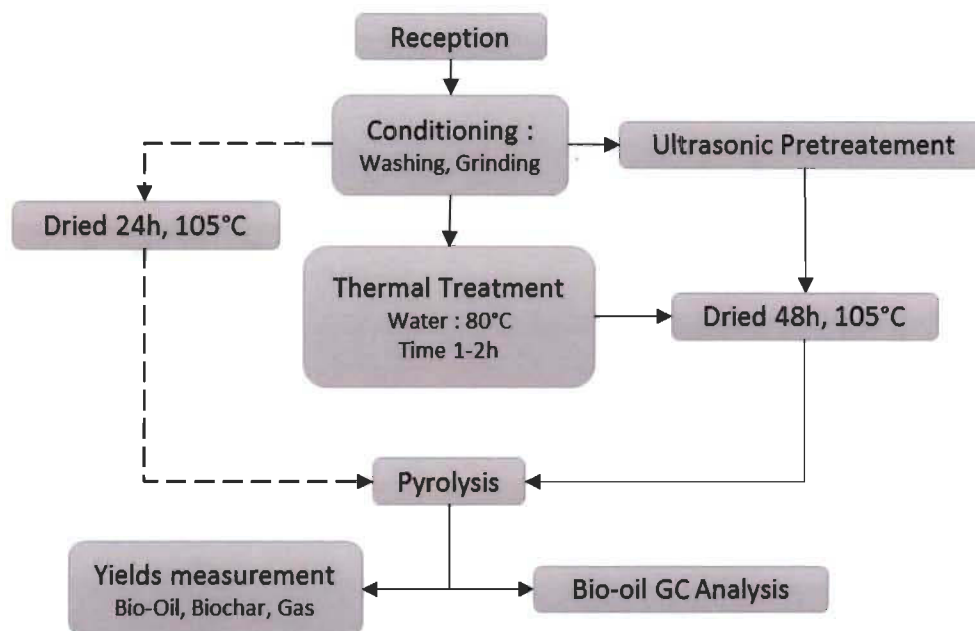


Figure 4-2 : Experimental process diagram

4.6 Result and discussion

As a result of the number of experiments completed in this work to cover the principal parameters and find the optimum combinations between frequencies and times, the results have been separated into the different stages of research. As a first step, we determined which frequency was the most advantageous in terms of bio-oil yields. In all the mass yield graphics in this section, the liquid fraction represents the sum of the oil phase and aqueous phase, the latter being mainly composed of water and low weight organic parties. The residues corresponded to the fraction remaining in the reactor that was not recovered with the biochar (mainly tars and wax). Starting with section 3.2, the green dashed line represents the untreated wood values, considered here as the control.

Considering the novelty of this work, there was no literature to compare to our results. Indeed, research on the improvements of pyrolysis through physical techniques has largely been focused on microwaves [23, 24] instead of ultrasound. The closest work that we found is from Z. Wang et al. [25] and Loranger et al. [26]. However, these reports did not investigate exactly the same subject as the current study.

4.6.1 Ultrasounds frequency effect on bio-oil yield

This first stage in our work was aimed at identifying the frequency to use in the subsequent stages. However, as shown in Figure 4-3, no significant effect was observed at 1000 W. With respect to the standard deviation of the measurement, we could only observe trends. Gas, for example, tended to increase when the frequency increased. On the other hand, biochar was found to undergo the opposite effect. With respect to the bio-oil yield, the only significant conclusion was that the utilization of the 68 kHz frequency was detrimental to achieve our initial goal, which was to increase the bio-oil yield.

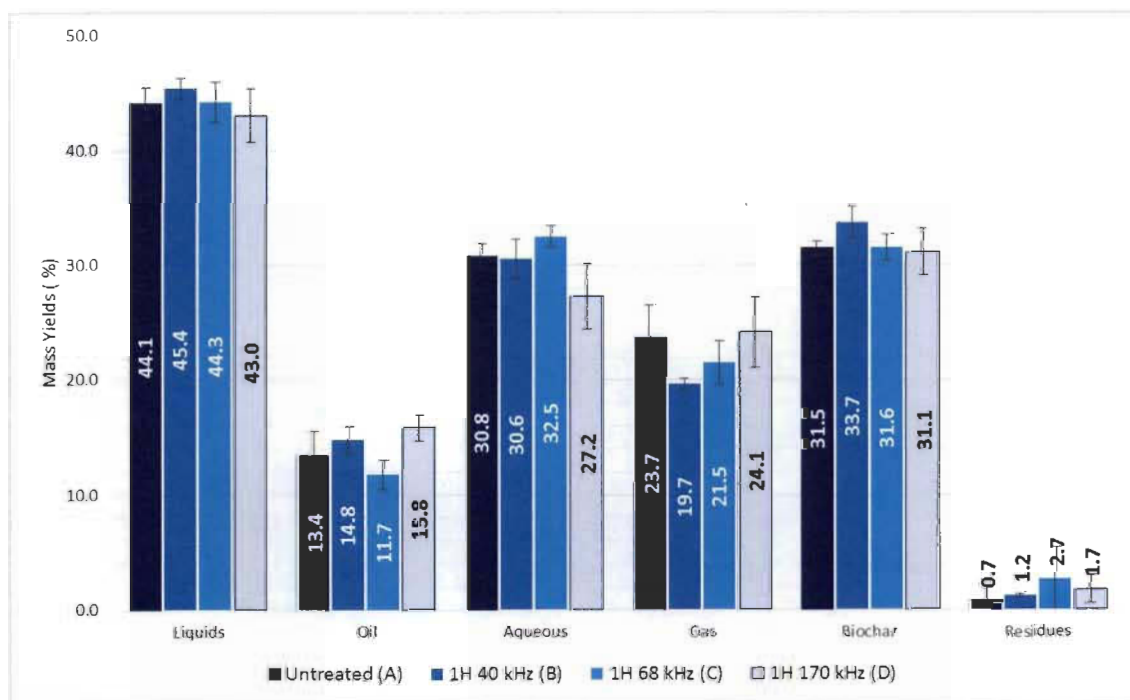


Figure 4-3 : Effect of 40, 68 and 170 kHz ultrasound frequencies on bio-oil yield compared to untreated wood

This lack of effect despite the high ultrasonic power used (1000 W) led to the development of four hypotheses: (i) the exposure time is too short, meaning that ultrasound did not have sufficient time to act properly; (ii) only the wood surface was attacked by ultrasound, thus leaving a significant amount of its internal matrix untouched; (iii) the ultrasonic bath was ineffective and needed to be replaced by a more efficient delivery system (an ultrasonic tube reactor[11], for example); or (iv) 1000 W is not enough power to deliver the required energy to obtain a noticeable effect. Hypotheses (iii) and (iv) are related to physical limitations of our experimental apparatus; thus, further experiments with another system would have to be done. Complementary experiments have been done for an increased exposure time (2 h) but the results were similar to Figure 3 and therefore are not shown. Moreover, Loranger *et al.* [26], have found similar behaviour even after 8 hours of treatment. By deduction, hypothesis (ii) was further investigated in this study.

In the following studies, the 68 kHz frequency was been abandoned because it gives minimal results and even potential detrimental effects. Furthermore, because 68 kHz represents the combination of 50% mechanical and 50% sonochemical effects, it was difficult to draw any conclusions. Hence, the mechanical effects were explored at 40 kHz and the sonochemical effects at 170 kHz.

4.6.2 Soaking treatment and frequency combinaison effect on the bio-oil yield.

The propagation of ultrasound occurs through water. Therefore, if there is no water inside the matrix of wood, ultrasound cannot have its complete effect on the wood components. The purpose of the soaking treatment was to determine if the wood only needed time to absorb water to allow cavitation to occur inside the wood particles and if the addition of ultrasonication at 40 kHz or 170 kHz could help to achieve that effect as well. Soaking was done at room temperature for experiments E and F, and the results are presented in Figure 4-4.

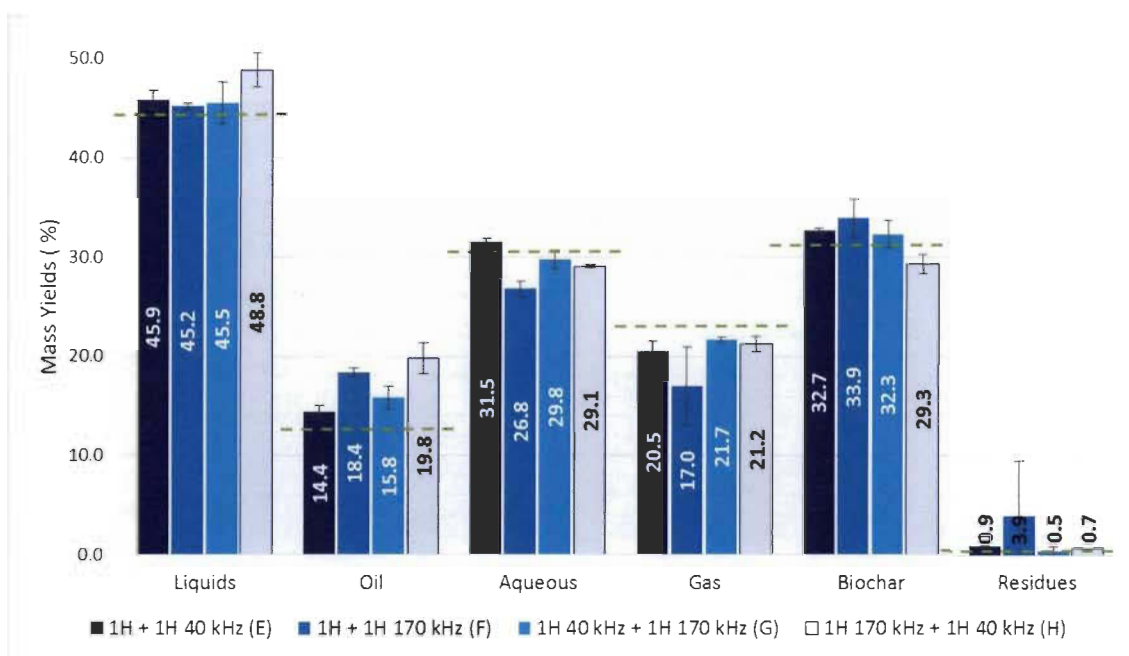


Figure 4-4 : Effect of soaking treatment and 40 and 170 kHz ultrasound frequencies on the bio-oil yield.

This pretreatment stage allowed us to observe significant effects, with the best result being obtained with treatment H. This result was significantly different from what was expected. Our first thought was that the use of 40 kHz frequency would be more efficient because the mechanical effect would “smash” the surface particles [27]. Its action would then resume on the newly exposed surface, which was inaccessible at first. At 170 kHz, ultrasound has a sonochemical effect, namely, the production of radical inside the propagation medium. Using water as the fluid of propagation, H^\bullet and OH^\bullet radicals are created [18]. At 40 kHz, the mechanical effect is observable [9, 14, 15, 20], which should pulverize the wood into smaller particles that were recovered at the end of the treatment. This combination of both effects allowed us to devise an explanation: during the first hour, generated radicals attack the biomass linkages and weaken them, making it easier for the mechanical effect to reduce wood particle size and exposing the matrix, which facilitates thermal degradation. The use of the 170 kHz frequency was necessary to improve bio-oil yield, as shown by treatment (F). When comparing treatments E and F with treatments B and D from Figure 3, it was possible to see that the 40 kHz frequency alone (B) or the 40 kHz frequency preceded by soaking (E) gave almost the same bio-oil yields. Therefore,

we could state that soaking did not improve the mechanical effect. Furthermore, one hour treatment at 170 kHz (D) gave the same results as (E), which confirmed the ineffectiveness of soaking when using only the 40 kHz frequency. In contrast, soaking did enable improvement when using the 170 kHz frequency, as shown by the increase of 2.6% yield between treatments (D) and (F). This treatment showed better results than the combination tested in treatments E and G. These observations allowed us to state that the sonochemical effect obtained at 170 kHz was more crucial than any other treatment, as shown by the yield of trial (H).

4.6.3 Bio-oil composition

As the ultrasound treatment had an effect on the pyrolysis yield of the biomass, it could also have an effect on the oil composition. For comparison, the composition analysis of untreated wood (A), 1 h 170 kHz (D) and 1 h 170 kHz + 1 h 40 kHz (H) has been gathered in Figure 4-5.

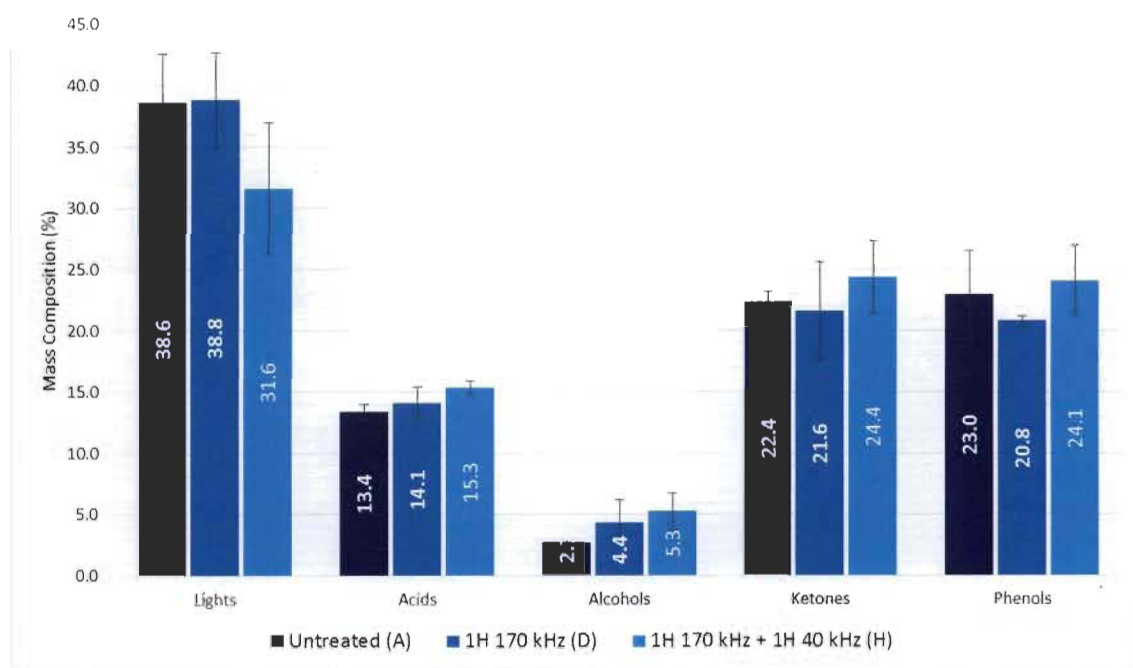


Figure 4-5 : Bio-oil compositions for a few ultrasonic treatments

Although the yields were considerably different (Figure 4-4), the composition of the oil did not seem to be significantly affected by the ultrasound treatments, which was also

shown by García *et al.* [13] and Loranger *et al.* [26]. Because of the large standard deviations, no remarkable changes are evident; thus, the effect of ultrasound seems to be limited to an increased yield. All the compositions were measured (data not shown) but they were similar to Figure 4-5. At first, results seem to be in contradiction with some of the works of others [25, 28] who have found modifications in the biomass after an ultrasound's treatment. However, conclusions were made on very subtle changes (e.i. carbon content decrease from 49.86% to 49.39% in [25]) which is difficult to consider as significant results. Moreover, both references [25, 28] used more aggressive media (acetic acid, benzene-alcohol solvent, soda ...) on an easier biomass to process as it is in powder. Finally, unlike their research who uses only low frequencies (28 and 40 kHz), we use a combination of low and high frequencies (40 and 170 kHz) which effects have not been studied yet. Therefore, it proves that ultrasounds effect on lignocellulosic biomass is unclear and depending on all possible conditions such as biomass, particles size, reaction medium, frequency, etc. If any chemical modifications had occurred on wood, like extraction of some sort, it should appear on the composition chart, which from our results has not. The unchanged composition in our case was considered to be a positive aspect of the present research because it means that ultrasound treatment could be appropriate for incorporation into an already established process of wood conversion without interfering with the final quality of the product.

4.6.4 Water temperature effect on the bio-oil yields

During our experiments, it was noticed that the water temperature rose to 76 °C. This situation resulted from the bubble implosions that occurred during ultrasound treatment and from the irreversible losses caused by the conversion of electrical energy to vibrational energy. Consequently, the effect of hot water must be accounted for to certify that the results presented in previous study (Figure 4-4) were due to ultrasound and not to the increase in temperature during the treatment. As shown in Figure 4-6, temperature had a positive effect. Temperature increased the bio-oil yield to 14.6 % from 13.4 % for untreated wood (Figure 4-3), a small increase of 1.2 %. However, the time of exposure to hot water did not seem to be relevant because the bio-oil yields after 1 h and 2 h were exactly the same

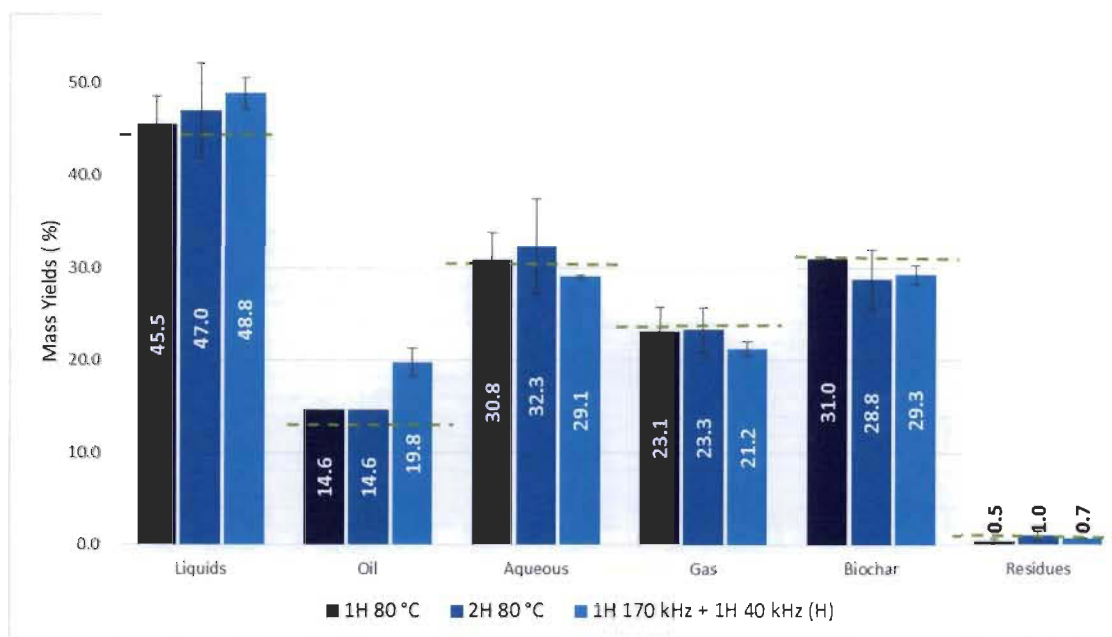


Figure 4-6 : Ultrasonic bath temperature effect on bio-oil yield

In conclusion, a simple hot water extraction did occur during the ultrasound treatment but was responsible for 1.2 % of the total increase of 5.2 % with the optimized ultrasound treatment. Therefore, close to 80 % of the increase was attributable only to ultrasound. Nevertheless, we consider temperature to be a small help for further wood decomposition

4.6.5 Treatment time combinaison optimization

As the given frequency and sequence seemed to be optimal at 1 h 170 kHz + 1 h 40 kHz (H), we tried to change the exposure time to assess whether it was also optimized. From Figure 4-7, we can clearly see a pattern emerging concerning the bio-oils yield, which also affected the other products of pyrolysis. We noted that a reduction in the exposure time to the 170 kHz frequency and an increase in exposure time to the 40 kHz frequency were beneficial because bio-oil yields reached 22.0 % and 25.4 % with treatments I and J, respectively, for a total increase of 12 % compared to untreated wood. Another advantage was that the bio-oil yield increase was due to a decrease in the aqueous phase and not to an overall increase in the amount of recovered liquids. As the water content is a common problem in pyrolysis oil production, this effect should not be ignored.

In addition, gas production decreased by 3 % compared to untreated wood, which was beneficial for slow pyrolysis because the gases are burned most of the time for security reasons.

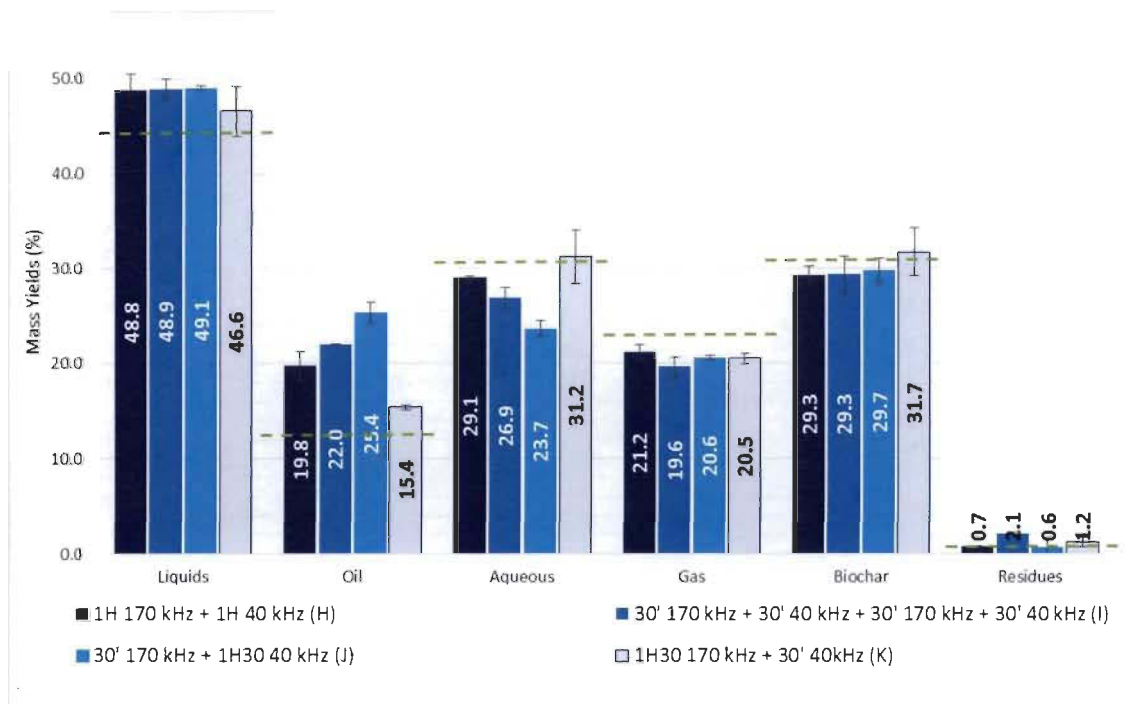


Figure 4-7 : Effect of different time combinaisons on the bio-oil yields

Finally, treatment K showed significant differences in its bio-oil and aqueous phase yields. Unlike the two previous treatments, the bio-oil yield was lower than that obtained with treatments H and even D, which in turn benefited the aqueous phase. To explain this phenomenon, we assumed, according to all the observations made above, that the radicals formed during the phase at 170 kHz attacked the surface of the wood particles and weakened or even destroyed easily accessible or weaker bonds. An increased exposure rate could readily promote this type of catalytic degradation reaction, as shown in [13]. Then, in the subsequent phase at 40 kHz, the mechanical effect and the high energy involved finished breaking the bonds already weakened by the radicals, all of which has acted to break up the surface of the wood particles and thus expose a portion that lies deeper in matrix [28]. This newly released and revealed surface is therefore available to be attacked by radicals again. However, the mechanical attack would only result in weakening the newly accessible links. Therefore, you could end up with macroscopic

particles (visible to the naked eye at the bottom of the ultrasonic bath), which could eventually decompose during pyrolysis be part of the bio-oil fraction.

This reasoning explained that prolonged exposure to the chemical effect was not recommended because if the radicals were formed in excessively large quantities, once the weakest links were destroyed, then the radicals would attack the bonds of larger molecules (the aromatic rings of the lignin, for example). Next, these large molecules, already weakened by the chemical effect, would be broken due to the mechanical effect. Therefore, a larger amount of small molecular weight molecules that were more soluble in the water phase was created, thus preventing them from being found in the bio-oil. Additionally, it was possible to lose a certain amount of particles in the bath water, which were always discarded and not involved in the pyrolysis process.

4.6.6 Ultrasound power effects on the bio-oil yield

All previous experiments were conducted at 1000 W to ensure that any effects of ultrasound would be observable. However, a lower power could lead to the same results and be economically more advantageous. Thus, we have studied in this work the impact of power on the bio-oil yield, using the optimal treatment of 1 h 170 kHz + 1 h 40 kHz (H). The product yields from this experiment are shown in Figure 4-8

In Figure 4-8, two plateaus are observable, the first at 125 W and the second at 500 W, which shows that the use of too much power (i.e., 1000 W) was unnecessary. At 125 W and 500 W, the system seemed to reach an operating equilibrium beyond which additional energy is dissipated without significant effects on the medium. This theory was confirmed by the differences in the temperatures of the ultrasonic bath water between treatments at different levels, along with the calculation of the power per the percentage of additional oil ratio ($W/\% \text{ Oil Yield Gain}$)

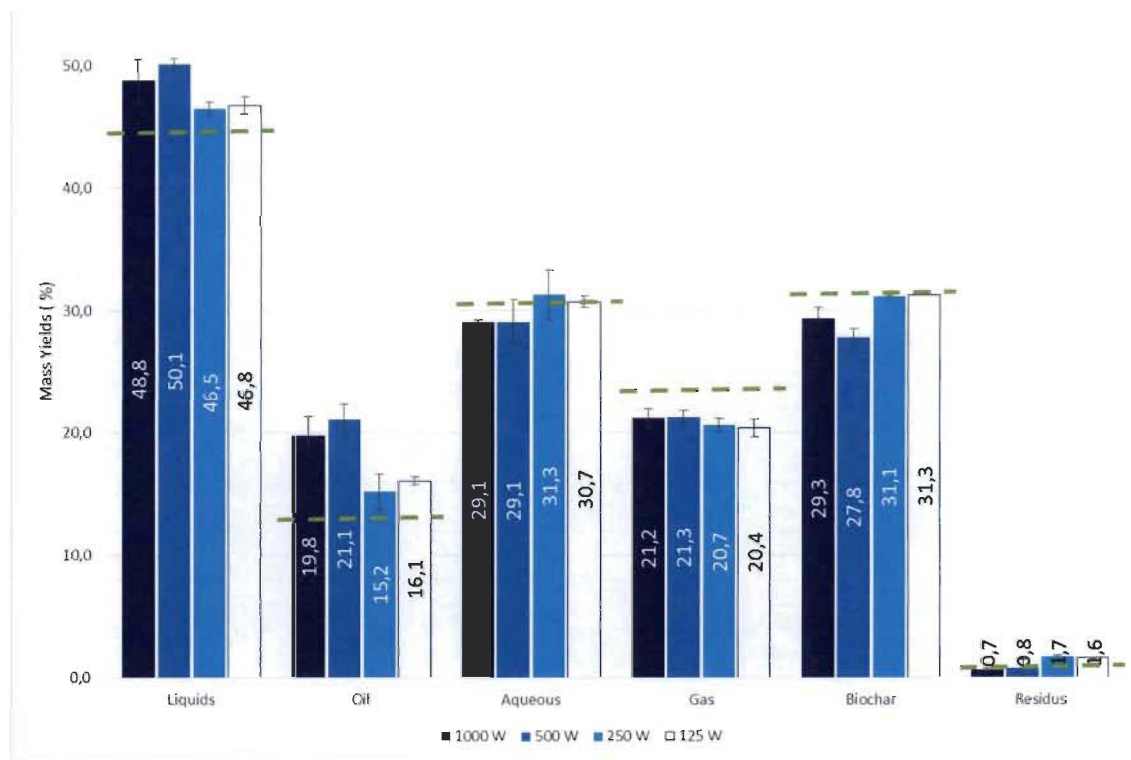


Figure 4-8 : Ultrasound power effects on bio-oil yield

Indeed, values of 46.64, 138.122, 65.18 and 156.49 for 125, 250, 500 and 1000 W, respectively, were calculated. In other words, an increase of the power allocated per percentage of extra oil was 2.96 for the first level and 2.40 for the second level to achieve similar bio-oil yields. According to this data, at 500 W was the level at which the largest increase is obtained (7.67 %) compared to untreated wood (green dashed lines). However, from an energy efficiency point of view, a power of 125 W could also be used. This condition was especially favourable for biochar production as the lowest power tended to lead to higher yields. To confirm this observation, however, further work is needed

4.6.7 Ultrasound application mode effects on the bio-oil yield

As the best yield was obtained by sequencing two frequencies, it was of interest to couple them differently. Although they were only used sequentially at first, the use of these two frequencies simultaneously could be of interest, especially in industrial applications. To answer this question, treatments L and M, again at the same frequencies that had been identified as optimal, were completed at 500 W.

The results are presented in Figure 4-9. As half of the transducer bank were at 40 kHz and the other half at 170 kHz, the ultrasonic bath wiring configuration gave a combined power of 500 W.

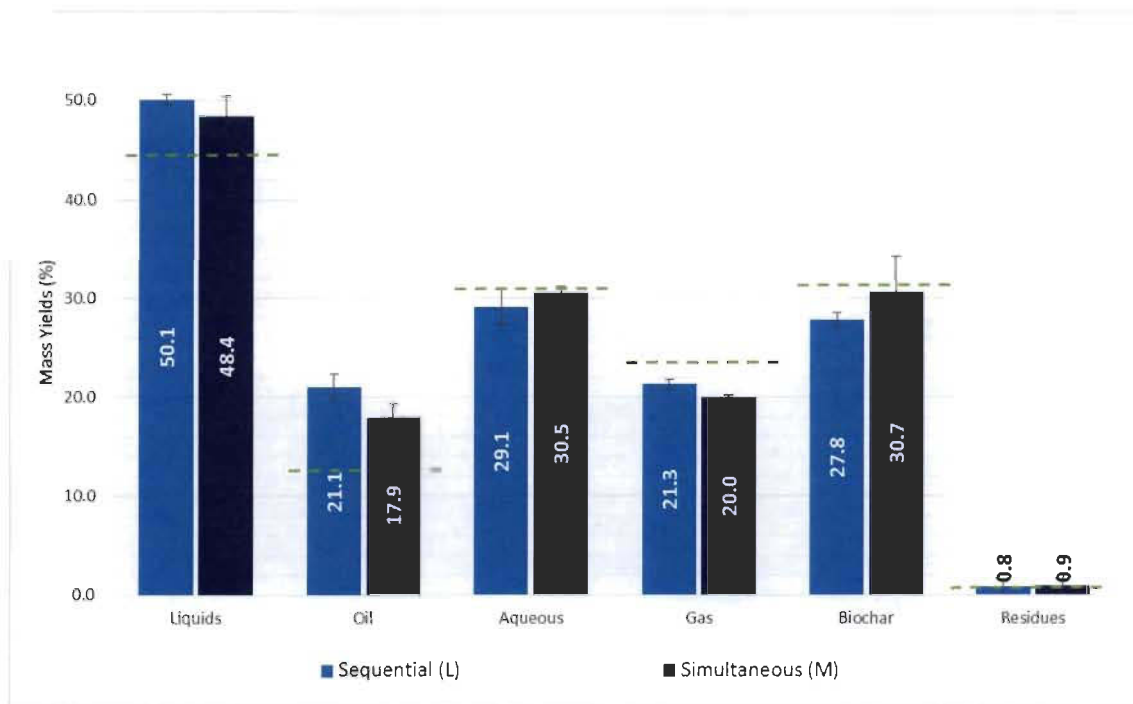


Figure 4-9 : Ultrasound application mode effect on the bio-oil yield

The results shown in Figure 4-9 revealed a negative effect of the simultaneous use of the frequencies. An increase the aqueous phase and a decrease the oil phase compared to the sequential treatment was found. Thus, the simultaneous use of frequencies was not as efficient as in sequence but is nevertheless still better than pyrolysis without any ultrasound applied (green dash line).

4.7 Conclusions

In the field of energy production from renewable sources, product yields are important because it will often determine the viability of a project. This work has demonstrated the added value of ultrasound techniques used as a pretreatment for wood pyrolysis for the production of bio-oil. For this purpose, the combination of two frequencies, 40 and 170 kHz, and thus two notably different action mechanism was

required to take advantage of their synergistic effects. In this sense, the combination of 0.5 h at 170 kHz and 1.5 h at 40 kHz (J) was proved to be the most effective, enabling an increase of almost 12% of bio-oil yield compared to untreated wood.

Although excessive chemical effect was shown to be detrimental to bio-oil production, its presence was still necessary in STEP 1 to optimize the mechanical effect in STEP 2, although the reverse is not true. In contrast, the simultaneous use of both ultrasonic effects did not appear to be sufficiently significant, as shown by treatments C and M. Although water bath temperature increased during processing, thus subjecting the wood to a hot water extraction of certain compounds, especially at higher power, ultrasound was shown to have an additional beneficial effect. The temperature increase was responsible for only 2% of the total increase of 12% in comparison to the untreated wood.

Finally, contrary to what seems logical at first, increasing the power allocated to the treatment did not lead to a proportional increase in oil yield. Indeed, we have seen two levels of efficiency: a first at 125 W and a second at 500 W. Even though the optimal bio-oil yield was found for a power of 500 W, the best energy efficiency was found at 125 W, with approximately 47 W per percentage of extra oil against 138, 65 and 156 W/% for 250, 500 and 1000 W, respectively. All obtained results obeyed the overall mass balance, thus remaining plausible and reasonable each time.

This work has demonstrated great progress for ultrasound-enhanced lab-scale pyrolysis bio-oil production. However, further studies are still necessary to explore all possibilities that arise from this new technology and to fully access its potential.

4.8 Acknowledgement

This study was performed within the research objectives of the Centre de Recherche sur le Matériaux Renouvelable (CRMR) strategic cluster. The authors also gratefully acknowledge the financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de recherches du Québec - Nature et technologies (FRQNT).

4.9 References

- [1] R. Brown, Section 2: "The forest products industry. In Forest products industry technology roadmap", Agenda 2020 technology, IPST-Georgia Institute of Technology, American Forest and Paper Association, U.S. Department of Energy, USA, 2010.
- [2] T. Imam, S. Capareda, "Characterization of Bio-Oil, Syn-Gas and Bio-Char from Switchgrass Pyrolysis at Various Temperatures", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 93 (2012) 170–177
- [3] El-B.M. Hassan, P.H. Steele, L. Ingram, "Characterization of Fast Pyrolysis Bio-oils Produced from Pretreated Pine Wood", *Appl Biochem Biotechnol* 154 (2009) 182–192
- [4] D.C. Elliott, D. Beckman, A.V. Bridgwater, J.P. Diebold, S.B. Gevert, Y. Solantausta, "Developments indirect thermochemical liquefaction of biomass: 1983–1990" *Energy Fuels* 5 (1991) 399–410
- [5] A.V. Bridgwater, "Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 51 (1999) 3–22
- [6] T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, "Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters » *Renew. Sust. Energ. Rev.* 57 (2016) 1126–1140
- [7] D. Cheng, L. Wang, A. Shahbazi, S. Xiu, B. Zhang, "Catalytic cracking of crude bio-oil from glycerol-assisted liquefaction of swine manure », *Energ. Convers. Manage.* 87 (2014) 378–384
- [8] Q.I. Hao, C. Wang, D.Q. Lu, Y. Wang, D. Li, G.J. Li. "Production of hydrogen-rich gas from plant biomass by catalytic pyrolysis at low temperature." *Int J Hydrog Energy* 35 (2010) 8884–8890

- [9] T. Leong, M. Ashokkumar, S. Kentish, "The fundamentals of power ultrasound – A review" *Acoustics Australia* 39 (2011) 54-63
- [10] H.M. Santos, C. Lodeiro, J.L. Capelo-Martinez, "The power of Ultrasound." *Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH (2009)
- [11] J. Luo, Z. Fang, R.L. Smith Jr., "Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels." *Prog. Energ. Combust.* 41 (2013) 56-93
- [12] M. Bussemaker, F. Xu, D. Zhang, "Manipulation of ultrasonic effects on lignocellulose by varying the frequency, particle size, loading and stirring." *Bioresource Technol.* 148 (2013) 15-23
- [13] A. García, M. González Alriols, R. Llano-Ponte, J. Labidi, "Ultrasound-assisted fractionation of the lignocellulosic material", *Bioresource Technol.* 102 (2011) 6326–6330
- [14] T.J. Mason, P. Cintas "Sonochemistry", *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Pages: 372–396, 2007 Published Online: 12 NOV 2007, DOI: 10.1002/9780470988305.ch16
- [15] M. Ashokkumar, T.J. Mason "Sonochemistry" Standard Article, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Published Online: 19 OCT 2007, DOI: 10.1002/0471238961.1915141519211912.a01.pub2
- [16] R. Mettin, C. Cairós, A. Troia, "Sonochemistry and bubble dynamics ", *Ultrason. Sonochem.*, 25 (2015) 24–30
- [17] É. Loranger, O. Pombert, V. Drouadaine, " Ultrasonic pre-treatments of wood chips used in a conventional pyrolysis and their effect on bio-oil composition and calorimetry ", *SAMPE Conference Proceedings*, Long Beach, California, USA, May 23-26, 2016

- [18] M. Paquin, É. Loranger, V. Hannaux, B. Chabot, C. Daneault, "The Use of Weissler Method for Scale-Up a Kraft Pulp Oxidation by TEMPO-Mediated System from a Batch Mode to a Continuous Flow-Through Sonoreactor", *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 103–108
- [19] É. Loranger, M. Paquin, C. Daneault, B. Chabot, "Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor", *Chem. Eng. J.* 178 (2011) 359–365
- [20] É. Loranger, A.-O. Piché, C. Daneault "Impact of transducers configuration in a pilot sonoreactor used for nanocellulose production by ultrasound-assisted TEMPO oxidation", Joint UFFC, EFTF and PFM Symposium, Prague, Czech Republic, July 21–25, 2013.
- [21] S. Koda, T. Kimura, T. Kondoc, H. Mitome. "A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system." *Ultrasonics sonochem* 10.3 (2003): 149–156.)
- [22] X.J. Ma, S.L. Cao, L. Lin, X.L. Luo, L.H. Chen, L.L. Huang, "Surface characterizations of bamboo substrates treated by hot water extraction", *Bioresource Technol.* 136 (2013) 757–760
- [23] C. Ravikumar, P. Senthil Kumar, S.K. Subhashni, P.V. Tejaswini, V. Varshini, "Microwave assisted fast pyrolysis of corn cob, corn stover, saw dust and rice straw: Experimental investigation on bio-oil yield and high heating values", *SM&T* 11 (2017) 19–27
- [24] Z. Song, Y. Yang, X. Zhao, J. Sun, W. Wang, Y. Mao, C. Ma "Microwave pyrolysis of tire powders: Evolution of yields and composition of products", *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 123 (2016) 152–159
- [25] Z. Wang, Z. He, Z. Zhao, S. Yi, J. Mu, "Influence of ultrasound-assisted extraction on the pyrolysis characteristics and kinetic parameters of eucalyptus", *Ultrasonics Sonochem.* 37 (2017) 47–55

[26] É. Loranger, C. Daneault., G. Milot, L. Ech-Cherrab, "Investigation on using two types of sonoreactor for Kraft lignin fractionation", IEEE International Ultrasonics Symp., Chicago, Illinois, USA, September 3-6, (2014)

[27] P.B. Subhedar, R.G. Parag. "Intensification of enzymatic hydrolysis of lignocellulose using ultrasound for efficient bioethanol production: a review." Ind. Eng. Chem. Res. 52.34 (2013): 11816-11828

[28] Z. He , Z. Wang, Z. Zhao, S. Yi, J. Mu, X. Wang. "Influence of ultrasound pretreatment on wood physiochemical structure." Ultrasonics Sonochem 34 (2017): 136-141

Chapitre 5 - Article scientifique II

5.1 Avant-Propos

L'article scientifique II a pour titre anglophone: "Temperature effect on the ultrasonic pretreatment efficiency of softwood prior to a conventional pyrolysis." Cet article présente l'étude de l'impact de la température sur l'efficacité du traitement optimal trouvé lors des travaux de l'article I. Il a été soumis dans le journal scientifique *Ultrasonic Sonochemistry* et est présentement en correction.

Les auteurs et leurs coordonnées dans l'ordre :

Lucie CHERPOZAT, B.Sc.

Étudiante à la maîtrise en science et génies des matériaux lignocellulosiques
Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : lucie.cherpozat@uqtr.ca

Eric Loranger, Ph.D.

Directeur de recherche pour la maîtrise et titulaire de la chaire de recherche Énergies et Technologies vertes et auteur pour la correspondance
Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : Eric.loranger1@uqtr.ca

Claude Daneault, Ph.D.

Co- Directeur pour la maîtrise
Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : Claude.Daneault@uqtr.ca

Contribution des auteurs : Mlle Cherpozat est l'auteur principal de cet article. Elle a effectué les expériences scientifiques et exposé les résultats en découlant. M. Loranger, directeur de cette recherche a participé à l'écriture de cet article. M. Daneault est le co-directeur de la recherche.

5.2 Résumé

Au cours des dernières décennies, les chercheurs ont cherché une solution au problème de la pollution croissante et de son impact sur l'environnement. Dans ce but, la pyrolyse a semblé être une bonne solution car elle permet la production de bio-huile énergétique qui peut potentiellement être utilisée comme biocarburant, ainsi qu'une source verte de composés chimiques. Cependant, actuellement, les rendements en bio-huile de pyrolyse ne sont pas suffisants pour l'utilisation de la pyrolyse à plus grande échelle. Dernièrement, une solution a été trouvée pour améliorer ce rendement grâce à la valeur ajoutée d'un prétraitement du bois par ultrasons avant la dégradation thermique. Dans cet article, nous avons étudié l'influence de l'augmentation de la température pendant le traitement sur l'efficacité du prétraitement par ultrasons des copeaux de bois. Les conditions expérimentales ont été maintenues d'après un maximum précédemment identifié de 30 minutes à 170 kHz + 90 minutes à 40 kHz avec une température comprise entre 20 et 76 ° C. Les copeaux de bois ont été analysés par analyse TGA, MEB et élémentaires tandis que la bio-huile produite par pyrolyse a été analysée par analyse GC. Dans la présente étude, il a été démontré qu'une combinaison d'ultrasons et de température est nécessaire pour assurer une bonne efficacité du traitement. Cette combinaison d'ultrasons et de températures conduit à une structure plus ouverte, et donc à un meilleur transfert de chaleur à travers le bois pendant la pyrolyse. Comme l'efficacité de la pyrolyse dépend principalement de cette caractéristique, de meilleurs rendements en bio-huile ont été obtenus. Cependant, aucun effet significatif n'a été démontré concernant la composition chimique des différentes bio-huiles.

5.3 Abstract

In recent decades, researchers have sought for a solution to the issue of growing pollution and its impact on the environment. For this purpose, pyrolysis seemed like a good solution as it allows for the production of energetic bio-oil which could potentially be used as bio fuel, as well as a green source of chemical compounds. However, currently, pyrolysis bio-oil yields are not sufficient for the use of pyrolysis on a larger scale. Lately, a solution has been found to enhance this yield thanks to the added value of an ultrasonic wood pretreatment prior to thermal degradation. Therefore, in this paper we investigated the influence than an increase in temperature during treatment has on the efficiency of the ultrasonic pretreatment of wood chips. Experimental conditions were kept in a previously identified maximum time of 30 min at 170 kHz + 90 min at 40 kHz with a temperature between 20 and 76 °C. Wood chips were analysed by TGA, SEM, and elemental analysis while the pyrolysis-produced bio-oil was analysed through GC analysis. In the present study, it was demonstrated that a combination of ultrasound and temperature is necessary to ensure good treatment efficiency. This ultrasound and temperature combination led to a more open structure, and thus better heat transfer through the wood during pyrolysis. As pyrolysis efficiency is mainly dependent on this characteristic, better bio-oil yields were achieved. However, no significant effect was found on the bio-oil chemical composition.

5.4 Introduction

Lignocellulosic biomass has great potential, however even today it has not been exploited to its fullest capacity. Indeed, it can be used for the production of green fuels (e.g., bioethanol, biodiesel, hydrogen, etc.), solvents (e.g., methanol), chemicals (e.g., furfural, formaldehyde, acetic acid, glucose, levoglucosan, etc.), and even plastics. [1]. Although biorefineries are inclined to reverse this trend, some limitations remain, particularly due to the complex structure of lignocellulosic biomass, which is mainly composed of cellulose, hemicellulose, and lignin. Among the possible uses of lignocellulosic biomass is the production of energy in the form of green fuels. This is of great interest because of the worldwide increase in energy demand, high costs of the world's remaining fossil fuels, global climate change, and future reduction of fossil fuel

feedstocks [1, 2, 3]. Thus, finding a sustainable and renewable source of energy production has become a priority for many countries [4].

The majority of this paper's research focuses on the production of biofuels via enzymatic or chemical reactions [1, 5]. However, thermochemical conversion of biomass, such as pyrolysis, in addition to being a promising technique for the production of biofuels through energy densification [1,2], also presents itself as a good solution for a more local problem. Indeed, our research also addresses one of the major issues in Canada for the pulp and paper industry. This industry has sought to renew itself facing constant decrease in their traditional pulp and paper market, partly due to the rise of electronic media as well as the emergence of the Asiatic paper industry, which has led to a more competitive market [6]. As a result, we will focus our study on softwood pyrolysis [7, 8] because it could allow Canadian pulp and paper industries to diversify their wood usage.

The pyrolysis of wood biomass for the production of bio-oils is a simple process that is well understood. The typical conditions for this thermochemical conversion are temperatures between 500 and 800 °C, an inert atmosphere to avoid oxidation of the vaporous compounds and biomass with minimal water content (under 10%) [9]. The process itself currently possesses bio-oil efficiency up to 75 wt%. However, for the sake of the cost of production, studies of pyrolysis systems were undertaken. The most recent studies have shown that fluidized bed reactors and the choice of a suitable condensing system are important in terms of oil production [2] and the capacity to condense a maximum of pyrolysis oils. As systems configurations are reaching their limits, the use of homogeneous or heterogeneous catalysts (e.g., metal salts) are now being explored [10, 11].

Among the newest techniques is that of ultrasound. Ultrasounds are of great interest as a process optimization technique because of their ability to promote chemical decomposition reactions as well as thermal decomposition reaction [12], a similar effect to that of heterogeneous catalysts. Indeed, previous studies have clearly shown the added value of ultrasound considering biomass hydrolysis reaction [5], cleavage of chemical bonds such as the one found in lignocellulosic biomass [13], and thermal degradation as the thermal stability of treated samples is lower than that of untreated [14]. Previous

research performed in our laboratory has shown the beneficial aspects of ultrasounds as a softwood pretreatment prior to pyrolysis in order to increase bio-oil yield [15]. However, temperature increases during this treatment, and its effect should be measured for a better understanding of the overall process. Lignocellulosic biomass has already been shown to be sensitive to temperature change. Indeed, the lignocellulosic biomass softened with increasing temperatures. Moreover, hot water (minimum of 80 °C) is used to extract specific components from biomass, mainly extractive and hemicellulose [16].

Temperature is a concern that cannot be neglected. For ultrasounds, the rise in temperature will lower the medium viscosity, thus lowering the power of the cavitation bubble implosions [17]. The addition of temperature dependency of both phenomena is of clear interest; hence, particular attention must be paid to these conditions. This article aims to study the effect of temperature on a wood ultrasonic pretreatment, on the composition and structure of wood particles, and on the bio-oil yield and composition. Throughout this, it will be possible to determine the importance of temperature during an ultrasonic wood pretreatment and clearly assess the influence of temperature and ultrasound alone. In order to do so and based on the work of Cherpozat et al. [15], an optimum frequency sequence was used for different temperatures. TGA, SEM, GC, and elemental analysis were undertaken to characterize materials and products.

5.5 Materiel and methods

5.5.1 Wood chips

Wood chips were acquired from an eastern Canadian pulp and paper mill, mainly supplied with softwoods. Upon reception at our laboratory, they were washed in water, dried in ambient air, and then ground down to 5 x 5 mm needle. During storage at 4 °C, wood chips were placed in sealed plastic bags to preserve and control their humidity. Once the ultrasonic treatment occurred, the wood chips were dried at 105 °C for 48 hr before being used for the conventional pyrolysis.

5.5.2 Ultrasonics

5.5.2.1 Ultrasonic bath

For each treatment, wood chips (200 g) were submerged into 4 L of deionized water ($\Omega < 0.8 \mu\text{S}$) and placed in a 34 L ultrasonic bath, model BT90 from Ultrasonic Power Corporation (USA), made of 316 L stainless steel (Figure 5-1), as previously used by Loranger et al. [18]. The bath is equipped with 12 transducers, all of which are located below the bottom plate of the bath. Therefore, the wood chips were kept on the bottom of the bath with a weighted meshing, which allowed the wood chips to remain fully submerged and ensured that all introduced biomass was being treated by ultrasound. Commercial frequency generators of 40 and 170 kHz were used to produce 1000 W of nominal ultrasonic energy during the optimal treatment for the bio-oil production, as found in previous research [15]. In order to control temperature, the ultrasonic bath was equipped with a cooling system made of an immersed stainless steel pipe as a heat exchanger put at the bottom of the bath and connected to a thermostatically controlled bath model 1180A from VWR Scientific. During the experiments, the water level was monitored and no significant variations were observed.

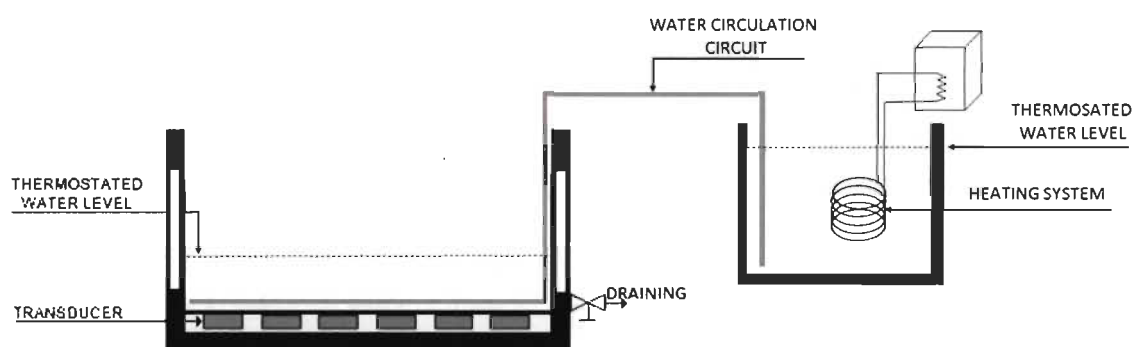


Figure 5-1 : Schematic representation of the ultrasonic bath model BT90 from Ultrasonic Power Corporation (USA)

In order to characterize our ultrasonic system at different temperatures for both ultrasonic frequencies and identify their corresponding mechanism (sonochemical or mechanical effects) [1,5], the system was calibrated with potassium iodide, as described

by Paquin et al. [19] and Koda [20] for sonochemical effect while aluminium foil erosion was used for the mechanical effects [21]. Calibration results are shown in Table 5-1.

Table 5-1: Ultrasonic bath calibrations at different temperatures

	40 kHz				170 kHz			
	20 °C	40 °C	65 °C	80 °C	20 °C	40 °C	65 °C	80 °C
Sonochemical effect ($\mu\text{M/L min}$)	0.699	0.256	0.024	0.005	0.643	0.357	0.041	0.007
Mechanical effect (g/min)	0.097	0.108	0.109	0.021	0	0	0	0
M/S Ratio (M: Mechanical effect, S: Sonochemical Effect) (%)	47M : 53S	73M : 27S	97M : 3S	97M : 3S	0M : 100S	0M : 100S	0M : 100S	0M : 100S

5.5.2.2 Ultrasonic treatment

Ultrasonic treatments were conducted in triplicate following the protocol of 0.5 h at 170 kHz + 1.5 h at 40 kHz at 1000 W, hence a 2 h treatment [15]. To see the evolution of temperatures effect on ultrasonic treatment efficiency, reaction temperatures were set at 20 (A), 40 (B), 65 (C), and 76 °C (D). 76 °C was chosen as the hottest temperature because it was the maximum temperature reached during experiments. These treatments will be compared to a control (pyrolysis of untreated wood) as well as a silent treatment (high temperature but no ultrasound). Conditions of the different experiments are reported in Table 5-2.

Table 5-2: Definition of treated and untreated woods.

Treatments	Ultrasounds Applied *	Temperature (°C)
Control	NO	-
Silent	NO	80
A	YES	20
B	YES	40
C	YES	65
D	YES	76
*: According sequence of 30 min at 170 kHz then 90 min at 40 kHz, all under 1000 W of nominal power		

5.5.3 Lab-scale pyrolyser

The pyrolysis was realized with a laboratory-scale pyrolyser, as described by Loranger et al. [18] and shown in Figure 5-2. Briefly, the stainless steel cylindrical reactor (36 cm long with an 8 cm inner diameter) was sealed using a bolted flange and connected at a thermocouple to indicate temperature inside the reactor. The produced pyrolysis vapours were recovered in a multi-stage condensing system made of three baths. The first flask was cooled with tap water (15 °C), the second with an ice-water mix (0 °C), and, finally, the third flask was placed into brine (-15 °C). This system allows for a primary separation of chemical compounds by their molecular weight. In our experiments, flask 1 mainly contained water and a small fraction of oils, flask 2 mainly contained oils, although a small quantity of water was still recovered, and flask 3 only contained a very small amount of oil. The vapours are driven through the system by a nitrogen flow of 10 mL/min, used to ensure an inert atmosphere during the thermochemical conversion. As the gas outlet was composed of various non-condensable chemicals, a flame was ignited at the outlet to prevent any accumulation and a heating rate of approximately 16 °C/min was accomplished by two natural gas burners. However, as the necessary time for complete pyrolysis is around 1 hour, our pyrolysis system belonged to the slow pyrolysis category. For each treatment, at least triplicates (maximal error of 2.14 % on bio-oil yields) were realized with 140 g wood chips per experiments.

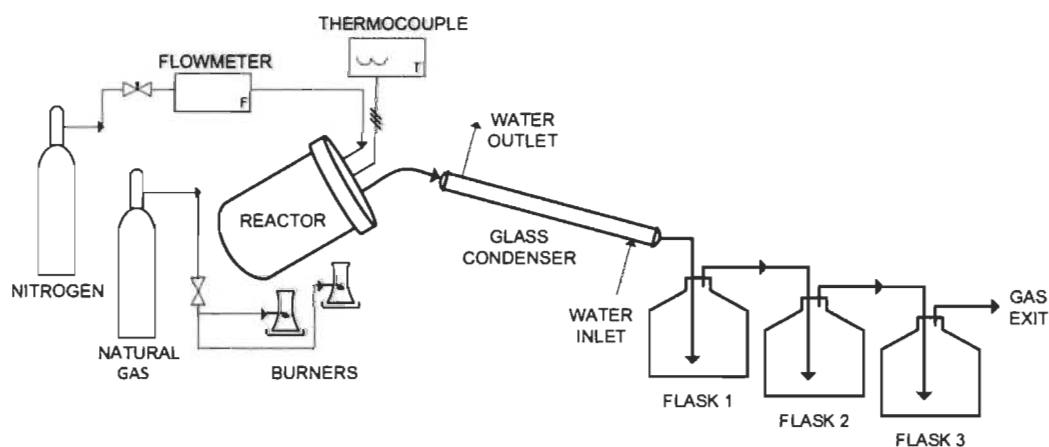


Figure 5-2 : Schematic diagram of the laboratory-scale pyrolyser [18]

5.5.4 Experimental process diagram

For an easier understanding of our entire experimental process, the whole experimental roadmap is shown in Figure 5-3.

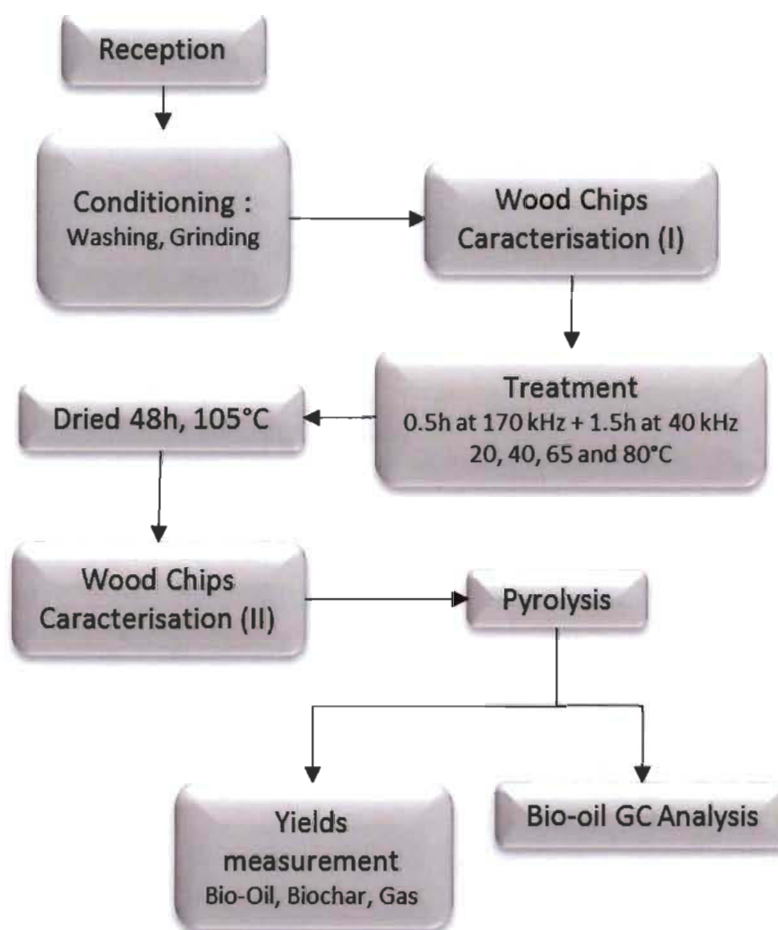


Figure 5-3 : Experimental process diagram

5.5.5 Wood chips characterization

All characterizations have been conducted at least twice on both treated and untreated wood chips, on the following characteristics.

5.5.5.1 Chemical composition

The carbon, hydrogen, nitrogen, and sulphur content in wood were determined using a dynamic flash combustion method. This technique is based on complete oxidation of the

sample. To do so, about 2 mg of grinded wood was introduced in a tin cup then placed into an auto-sampler purged with a continuous helium stream. The sample is then sent one by one, at regular intervals, into the combustion reactor (a quartz tube maintained at 1021 °C), where the helium stream is temporarily enriched with pure oxygen. As the sample and its container melt, the tin promotes a violent combustion reaction under the oxygen-enriched atmosphere. Under these favourable conditions, all organic and inorganic substances, even the most resistant, are completely oxidized. Quantitative conversion into combustion products (CO₂, H₂O, N₂, SO₂) is accomplished by passing the gas mixtures over the different layers of the reactor. The combustion gases are transported in the chromatographic column by the carrier gas helium, where they are separated. The detection is done by a thermal conductivity detector (TCD) which gives a signal proportional to the concentration of each of the components: C, H, N, and S. Device calibration was done using certified standards from Isomass with known quantities of C, H, N, and S. To validate the results of analyses, quality control samples were used. All samples were analysed twice with the precision of +/- 0.3% for N, C, H, and +/-1% for S.

5.5.5.2 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermal stability of untreated and treated wood chips was carried out with a Perkin-Elmer (pyris Diamond) Thermoanalyser. All samples were heated in open platinum pans under a nitrogen atmosphere from 50–105 °C at a heating rate of 20 °C/min. Temperature holds for 15 min. Then, the sample was heated from 105–600 °C at a heating rate of 10 °C/min, and hold at 600 °C for 15 min. Finally, the samples were heated from 600–700 °C under air atmosphere at a heating rate of 10 °C/min. Analysis has been conducted twice for each sample.

5.5.5.3 Scanning electron microscopy (SEM)

The surface morphology of the sample was studied using a scanning electron microscope (SEM) model Si1510 from HITACHI (Japan). The samples were gold coated using an Instrumental Scientific Instrument PS-2 coating unit. At least three wood chips of each step were analyzed.

5.5.6 Bio-oil analysis

5.5.6.1 GC analysis

The GC analysis of the bio-oils was conducted with an Agilent 7890B Gas Chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID) and a J&W Scientific DB-5.625 column (length: 30 m, internal diameter: 0.25 mm, film thickness: 0.25 μm). For each sample, 1 μL was injected and split to a 50:1 ratio. Samples were carried inside the column to the detector by a 0.6 mL/min helium flow. Two temperature ramps at 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from 40–200 $^{\circ}\text{C}$ and at 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ from 200–300 $^{\circ}\text{C}$ were applied to the samples. As bio-oil chemical composition is highly complex, components were classified into five categories: lights, acids, alcohols, ketones, and phenols. Previously, a 44-component standard with various representatives of each chemical family was injected, measured, and classified to obtain the retention time of the different categories. The oils from flask 1 and flask 2 were analysed separately, and then, the total composition of oil was calculated from these results.

5.6 Results and Discussion

5.6.1 Temperature effect on pyrolysis product yields

As the first objective of the pretreatment is to enhance the bio-oil yield of a lab-scaled slow pyrolysis, product yields are summed up in Figure 5-4. From this figure, it is possible to see a pronounced increase in the bio-oil yield with treatment D (76 $^{\circ}\text{C}$.). It is important to note that this increase is not due to the overall increase in liquids, as shown by the first column. On the contrary, it occurs to the detriment of the aqueous phase (third column).

Since the temperature is the single variable here, it is possible to state that it has a significant influence on the treatment efficiency. However, as Cherpozat et al. [15] has shown (data reported in Figure 5-4) a 2 hours treatment with temperature alone (80 $^{\circ}\text{C}$) cannot achieve such results, as it only allowed 14.59 %wt to be obtained. However, the standard deviation is the latest considered equivalent to control. Likewise, ultrasound

treatment occurring under minimal temperature (20 °C) did not allow for the large increase in bio-oil yield found for condition D (89% increase). It is therefore the interaction between temperature and ultrasounds that allows for the observed phenomenon.

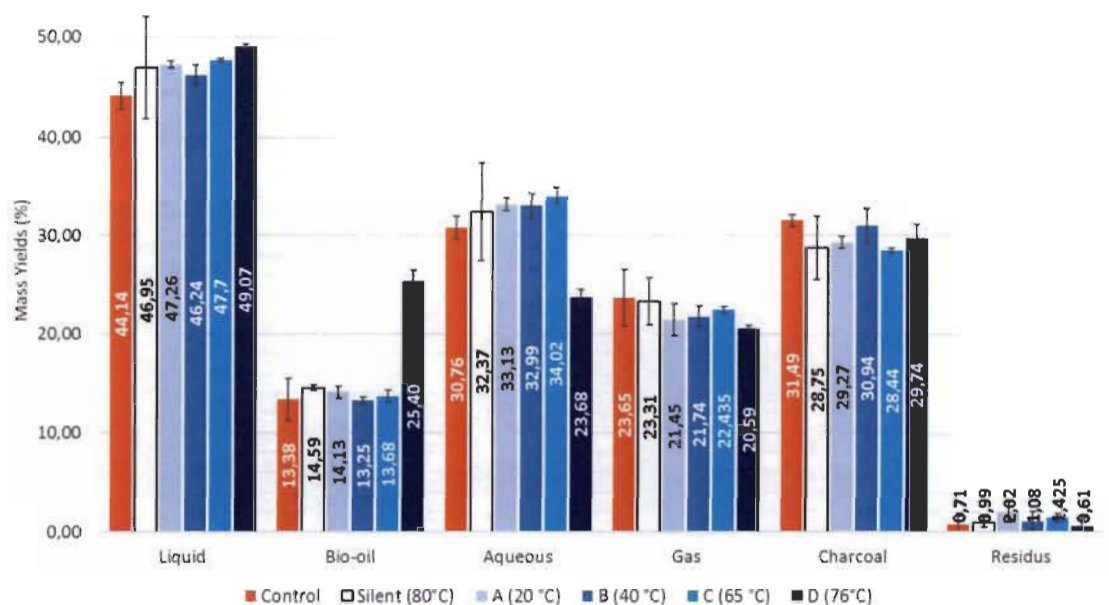


Figure 5-4 : Pyrolysis product yields for control wood, silent, A, B, C, and D treatment

For ultrasound, Mason et al. [17] state that the higher the viscosity of the propagation media, the lower liquid temperature the greater is the energy required to form the cavitation bubbles. Consequently, when bubbles implode, the released energy implodes as well, greater, resulting in stronger mechanical and sonochemical effects. The same logic applies to the surface tension which also governs the bubble strength [17], which is maximized with lower liquid temperature. According to calculation based on Mason et al. [17] of Blake's threshold pressure for both frequencies, cavitation bubbles of condition D are supposed to be 13% weaker than condition A, thus a weaker treatment. But from Figure 5-4, condition D is an optimum. This seems contrary to any ultrasound common literature. Nevertheless, in addition to the decrease in viscosity and surface tension of the medium, the increase in temperature also leads to a softening of the wood chips, making

it partly more elastic [16]. The softening could enable wood chips to be more resistant to shocks from mechanical waves as it can endure more deformation but may increase any chemical attack from radical species. To explain Figure 5-4 results, all these effects are competing each other. A modification of the raw material must take place to explain such an increase in the oil yield during pyrolysis because, once again, temperature was the only varied factor.

5.6.2 Elemental analysis

From the previous observations, we have hypothesized that some wood chip modification must take place to explain such drastic results. Ultrasounds per se are capable of developing mechanical effects, in the form of shock waves, and sonochemical effects through free radical formation [1,5]. This knowledge suggests that a chemical change might happen because of the free radicals created during exposure at 170 kHz. Moreover, ultrasounds are already used in different conditions to depolymerize and extract of lignocellulosic biomass components [1]. Thus, elementary analysis was carried out and results are shown in Table 5-3. An approximate oxygen content was estimated from the CHNS results as it is not possible to determine with the current analytic system.

Table 5-3: Elemental repartition of carbon (C), Hydrogen (H), Nitrogen (N), Sulphur (S), and Other components in wood chips from different treatments.

<i>Treatment</i>	<i>% Carbon</i>	<i>% Hydrogen</i>	<i>% Nitrogen</i>	<i>% Sulphur</i>	<i>% Others (Oxygen, Metals, etc.)</i>
<i>Control #1</i>	46.69	6.15	0.00	0.00	47.16
<i>Control #2</i>	46.75	6.07	0.00	0.00	47.18
<i>Silent</i>	48.70	6.05	0.00	0.00	45.25
<i>A (20 °C)</i>	47.68	6.00	0.00	0.00	46.32
<i>B (40 °C)</i>	47.76	5.90	0.00	0.00	46.34
<i>C (65 °C)</i>	47.22	6.00	0.00	0.00	46.78
<i>D (76 °C)</i>	47.33	6.12	0.00	0.00	46.55

Considering the standard deviation between the two untreated samples (control #1 and control #2) and the precision of the apparatus, all wood samples belong to the same range in terms of elementary composition. Even though chemical effect is necessary for

the treatment [15], no basic chemical composition change was observed. If the basic elements are the same, it is not possible to support any hypothesis.

5.6.3 Thermal decomposition

The efficiency of pyrolysis can be evaluated through its heat transfer gradient. The higher it is, the better the pyrolysis will be [2]. The latter is dependent on the biomass chosen for the pyrolysis. In this case, the raw material remains identical and no chemical modification has been identified so far (Table 5-3). Yet, an increase in bio-oil yield was observed (Figure 5-4). If no chemical modification was observed yet, a wood physical modification, allowing that a better heat transfer may be the key to these results. To explore this hypothesis, thermogravimetric analyses were carried out and results are presented in Figure 5-5. As can be seen, the curves of the six woods - one untreated, one treated with temperature only, and four treated by ultrasounds at different temperatures - follow the same trend. The first small loss of mass from 50–100 °C corresponds to the loss of water contained in the wood. The first major loss of mass is due to the decomposition of hemicellulose which began to degrade around 180 °C and up to about 300 °C. They are succeeded by cellulose which degrades between 350 and 375 °C. Lignins have also begun to degrade from 350 °C, but due to their complex 3D structure, they are more resistant to heat and need more time to degrade [2,3].

However, these results are in agreement with the bio-oil yields from Figure 5-4, since only the wood treated with ultrasounds at 76 °C (condition D) stands out from the others. Indeed, there is a small difference as it is the only one to present a greater mass loss once past 350 °C. For example, at 600 °C wood treated according to treatment D present a weight loss 4% superior to the others. This indicates that the treatment applied to it has allowed a greater heat transfer and, hence, a greater decomposition efficiency. The results from Figure 5-5 demonstrate the effectiveness of this treatment but also confirm the starting hypothesis: increased bio-oil yield from a better heat transfer induced by the combination of ultrasounds and temperature.

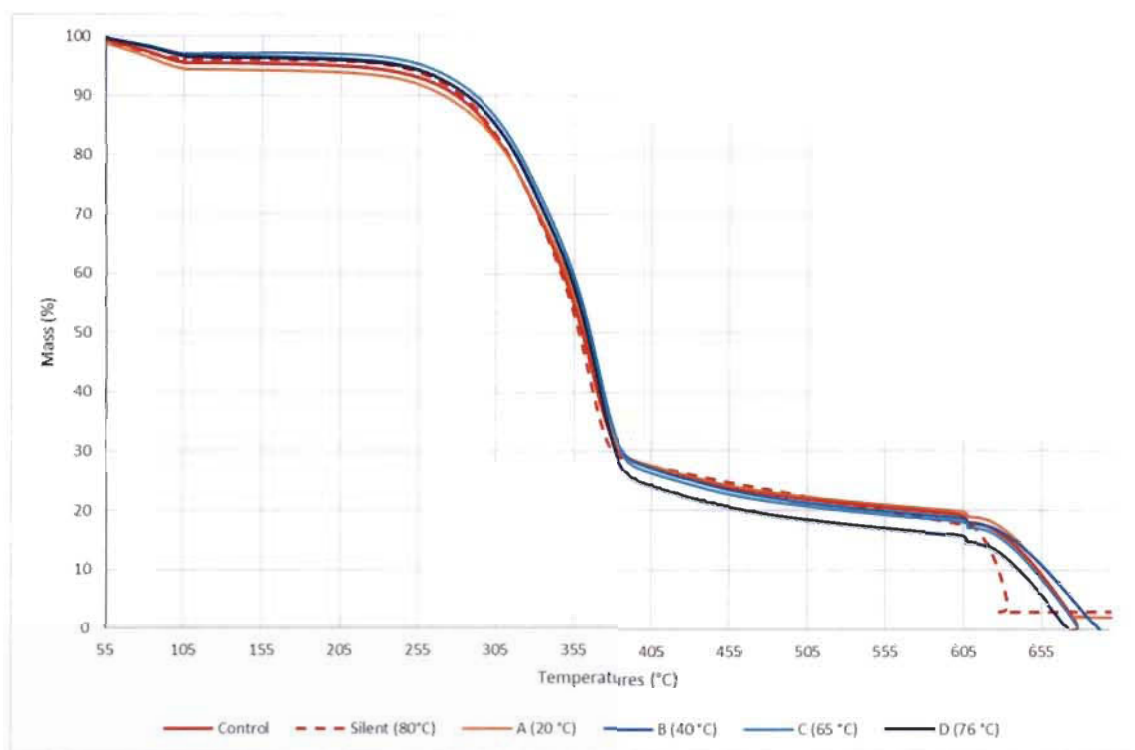


Figure 5-5 : Thermal degradation curves from TGA analysis of control wood, wood from silent treatment, and wood treated according treatment A, B, C, or D

5.6.4 Samples morphology

According to previous analysis, a physical wood chip modification takes place since a difference during thermal degradation is observable (Figure 5-5). As ultrasonic treatment acts essentially on the surface of the treated material, and an analysis by SEM was conducted. SEM technology should allow us to see the consequences of the different treatments on the wood chips' surface morphology. The images obtained during analysis are presented in Figure 5-6 and Figure 5-7.

From the SEM images, we can see that the wood resulting from treatment A (Figure 5-6a) is similar to the untreated wood (Figure 5-6e). They both have a fluffy appearance. The small aggregates visible on their surface correspond to small wood fibres or microfibrils. Their presence after treatment confirms that treatment A is ineffective, as can be seen from the yields (Figure 5-4). Wood from treatment B (Figure 5-6b) shows identical characteristics of the two previous woods. With the rise of temperature up to 65 °C (Figure

5-6c), the wood chips' surface appears less fluffy. Surface cleaning seems to have occurred but less efficiently than what can be observable for the wood from treatment D (Figure 5-6d), whose surface is almost entirely "cleaned" of wood fibrils. This erosion phenomenon was previously observed by Luo et al. [5]. In addition, the structure is more open than previously as more fibre lumens are exposed (2). This is seen, among other things, in the fact that more "holes" are exposed and also by the clearance of the wood vessels (1). Modifications mentioned above are clearly observable in Figure 5-7. The ultrasounds are responsible for "cleaning up" the surface. They succeeded in breaking the bonds connecting the microfibrils on the chips surface. In fact, small particles that fell off are recovered at the bottom of the ultrasonic bath to be inserted in the pyrolyser. It demonstrates that the increase in temperature is beneficial to the treatment as a morphological difference starts to be observable.

Despite the benefit of high temperature for the ultrasound treatment, images from the silent treatment (Figure 5-6f) look alike the control with a fluffy appearance and surface microfibrils. However, it appears like 2 hr spent in 80 °C water has allowed the wood structure to soften. It can be seen by the fact that some fibres do not appear straight as they should be but rather bent (3) as if they were going to remove from the surface. These images confirm that it is the ultrasounds that are responsible for the detachment of surface microfibrils and that temperature, by the wood softening, allows the ultrasound to treat the surface more easily, hence the good efficiency of treatment D. These observations also confirm the hypothesis already mentioned in a previous work of our team [15]. A first exposure to chemical effects makes it possible to weaken the bonds between the surface particles and the chips via attack of the free radicals. In a second step, the mechanical effect of the ultrasounds ends up destroying these bonds via the shock waves resulting from the implosion of the transition bubbles causing the detachment of the mentioned fibrils. Indeed, this hypothesis was supported by the literature. In Bussemaker et al. [1], it is explained that the depolymerization that occurs when lignocellulosic biomass is exposed to ultrasounds (in conditions different than ours) takes place in two steps. First, the initial scission in the midsection of large polymer chains is followed by depolymerization of smaller molecular structures.

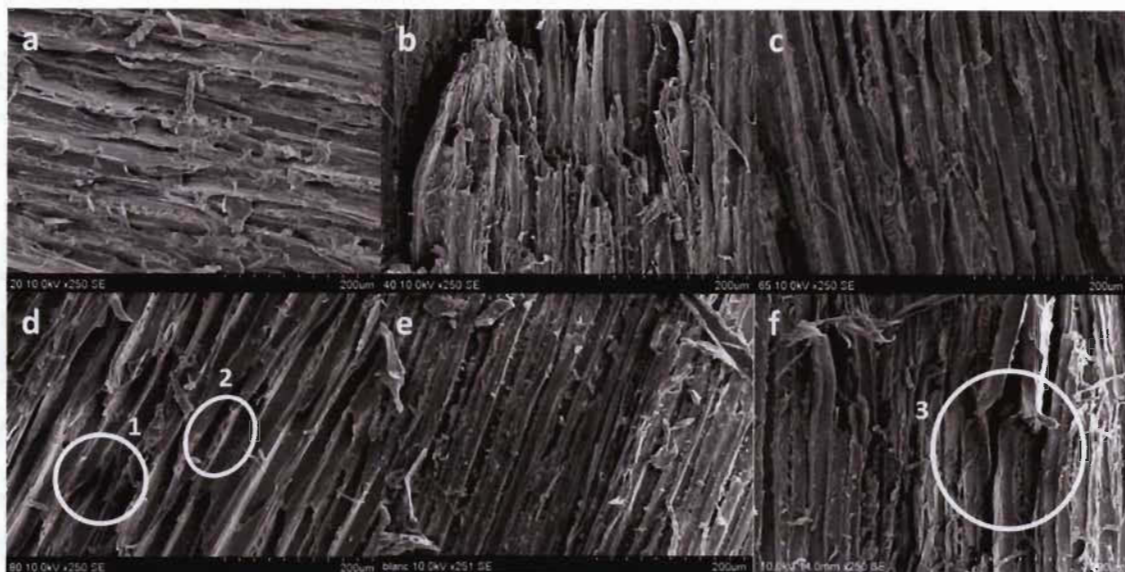


Figure 5-6 : SEM images of wood treated by treatment A (a), treatment B (b), treatment C (c), treatment D (d), control (e), and silent treatment (f) at x250 magnification.

Moreover, these observations are in complete agreement with the TGA analysis (Figure 5-5) carried out and by extension to the mass yield calculations (Figure 5-4). Indeed, the opening of the wood structure through the clearance of the access to the tubes and vessels allows for a better heat transfer in chips. As explained earlier in the case of pyrolysis, the better this heat transfer will be, the better the oil production will be. Bussemaker et al. [1] also state that ultrasonic treatment on wood can improve accessibility and particle surface erosion which leads to a better heat and mass transfer which contribute to the subsequence process. Thus, the present results are in agreement with current literature.

He et al. [3] also showed in a previous work that mechanical ultrasounds in distilled water influenced the structural tissue by opening up the pits' membrane and also by the removal of the attachments on the sample surface. From the comparison of their SEM images with ours, it is possible to say that a combination of both effects of the ultrasound is more efficient than only the mechanical effect alone.

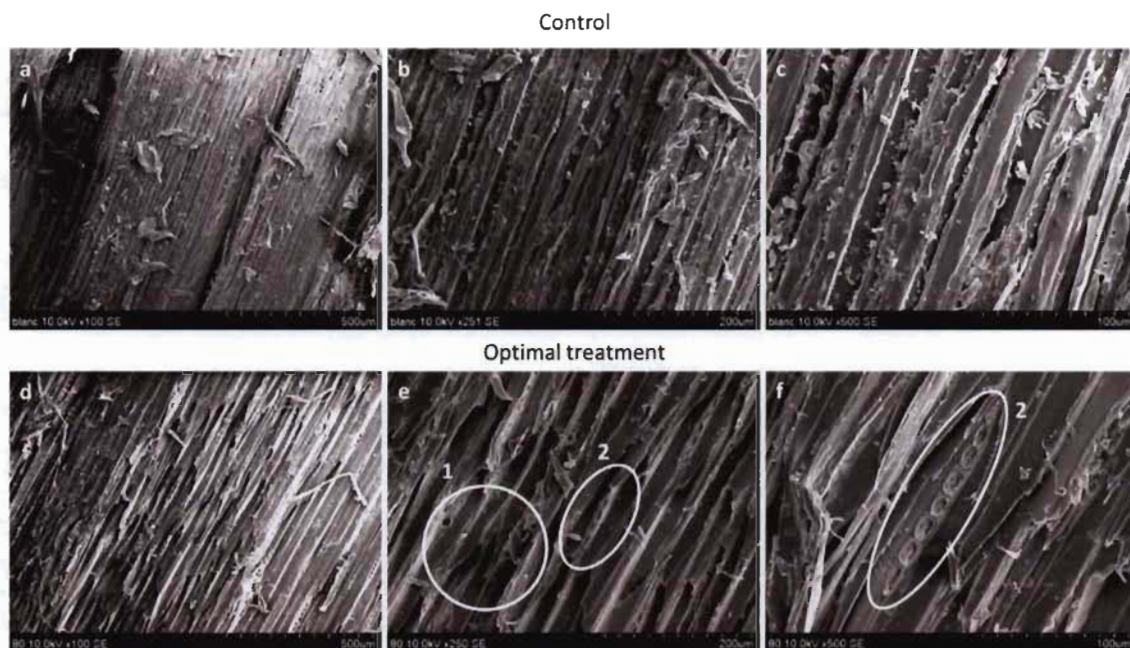


Figure 5-7 : SEM images from control (a, b, c) and treatment D (d, e, f) at x100, x250, and x500 magnification from left to right.

However, the difference of biomass must be taken into consideration before comparing ultrasonic effects, because physical properties as well as the chemical composition can affect ultrasonic treatment efficiency. This, however, also applies for the treatment conditions (time, medium, frequency, reactor type, etc.) [1].

5.6.5 Bio-oils chemical composition

Hot water is known to have effects on the lignocellulosic biomass, especially the extraction of extractive and hemicellulose [22]. General temperature for hot water extraction is at least 120 °C as it is commonly considered that nothing occurs under. But, Rissanen et al. [16] proved that the mechanism of extraction is independent from the temperature. Only the extraction rates increase with temperature. In our case, the composition of wood particles could be affected by the temperature achieved during the treatment, so would be the resulting bio-oils. GC analysis has been conducted on each sample and the results are shown in Figure 5-8.

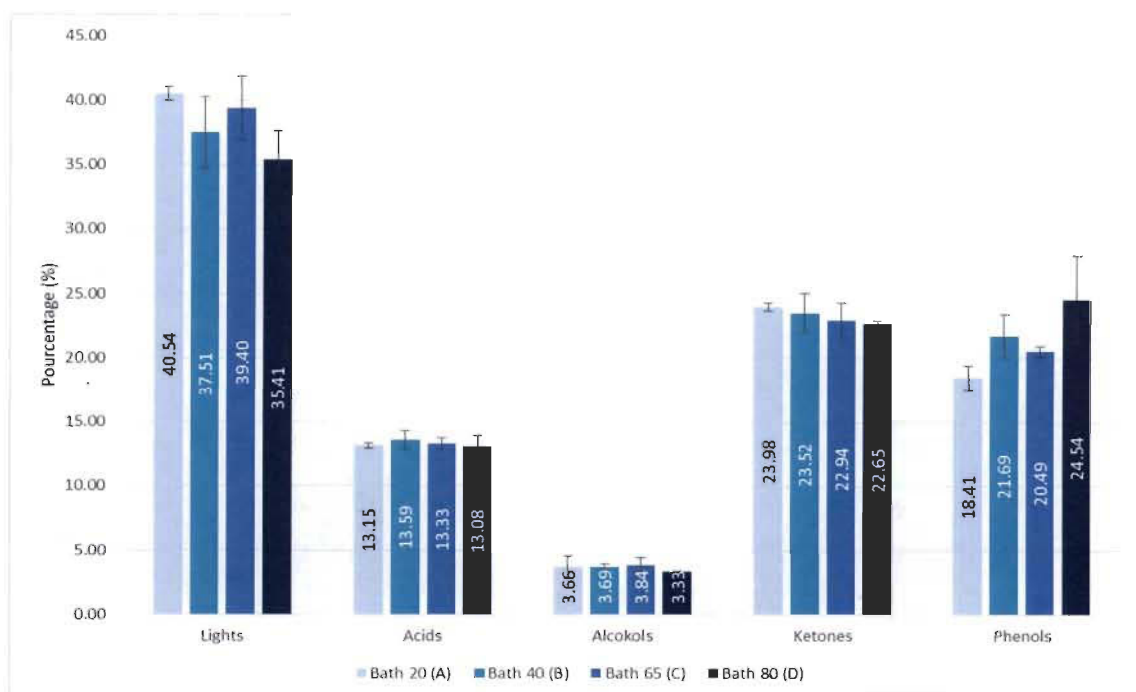


Figure 5-8 : Chemical composition of bio-oils from different wood treatment

From this result, it is possible to see that no significant change was observable in the bio-oil composition. Although a slight trend seems to draw itself with a decrease in lights while increase in phenols. This indicates that minimal modifications occurred during treatment, but this is probably due to water-soluble extractives from the wood that are the first thing to go from wood. These conclusions are supported by the elemental analysis (Table 5-3) that do not show any changes in elementary composition, which would have occurred if hemicelluloses would have been extracted. The temperature rise and time exposure have no significant impact on wood chemical composition as far as we can see.

5.7 Discussion

Temperature increase causes a decrease in the effectiveness of the effects of ultrasound [17], especially chemical effect which seems to be further affected by the temperature increase as shown by our calibration results (Table 5-1). In addition, we demonstrated in a previous study [15] that the chemical effect of ultrasound was necessary for a greater improvement of the possible treatment. Thus, according to literature, our

present wood chip treatment should be less effective at high temperature. However, this is not the case in the present study.

In the case of wood treatment, we find ourselves in a heterogeneous solid-liquid medium. Common ultrasound theory dictates that in a heterogeneous medium, bubbles tend to form at the solid-liquid interface. Thus, the majority of matter jets are directed toward the surface of the solid because of the difference in surface tension. So, when treating wood, it is likely that some, if not most, of the bubbles will be created near the surface of the wood chips. The presence of the latter thus favors the formation of cavitation bubbles in comparison to a homogeneous medium (higher ultrasonic intensity) such as potassium iodide calibration. This phenomenon, already described in the literature by Mason et al. [15], would explain the increase in efficiency of our treatment. Indeed, although the increase in temperature decreases the effectiveness of the cavitation (jet of matter and energy), it facilitates the formation of cavitation bubbles [5]. As a result, more bubbles are formed and implode during high-temperature sonication. High temperature, in addition to facilitating the formation of cavitation bubbles, will soften the wood structure to some extent, as shown by the SEM images (Figure 5-6f). This will facilitate the attack of wood by ultrasound because its structure has been sufficiently weakened. Thus, we trust that is the temperature which, thanks to its different effects on the treatment parameters, allows an increased ultrasound efficiency as a pretreatment of forest biomass before pyrolysis bio-oil production.

5.8 Conclusions

Ultrasound effect on lignocellulosic biomass is increasingly studied in view of its numerous capacities and specifications. This work aimed to show the critical impact of media temperature on the ultrasonic wood pretreatment. It showed that the use of ultrasound on wood chips had the effect of modifying the surface structure by removing surface particles (fibrils) and by opening access to the tubes of the deeper wood structure, thus making ultrasound part of the physical wood pretreatments. These changes in wood surface morphology result in a better heat transfer because it is therefore easier for energy, under the form of heat, to get inside the wood structure and go through the entire wood

chip. This has been demonstrated both by TGA analysis and pyrolysis products yield on our laboratory scale pyrolyser. It has shown that only the wood treated at maximum temperature of 76 °C allows a growth in bio-oil yield up to 25.40%. This increase attests better heat transfer as shown in the TGA analysis where only wood from treatment D stands out from the others. Beyond this physical modification, it has also been demonstrated that an effective treatment can only be achieved through the combination of temperature and ultrasound. Indeed, ultrasounds and temperature by themselves did not allow significant higher yields than the control (+0.75% and +1.21%, respectively) considering the standard deviation. In comparison, treatment D has allowed a yield increase of 89% compared to the 13.38% bio-oil yield from the control.

These results are explained by the fact that the temperature increase softens the constituents of the wood without extracting them, as shown by the CG analysis. This increased temperature then facilitates the work of ultrasound, more efficient as temperature increases, which still attacks biomass whose structure is weakened. As various effects are competing each other, our results could not be foreseen from common knowledge alone. Although the change in temperature is very important for the sake of treatment efficiency, it has no significant effect on wood and bio-oil chemical compositions. Considering the added value of the ultrasonic treatment for the bio-oil production (about double oil yield) and we enjoy low-cost electricity in Canada (Québec), thus announcing a possible cost-effective treatment. Further studies will be performed to scale up this process. This could be interesting for the Canadian pulp and paper industry as they could diversify their wood usage to produce high value compounds from pyrolysis bio-oils.

5.9 Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de recherches du Québec Nature et technologies (FRQNT).

5.10 References

- [1] M.J. Bussemaker, D. Zhang, Effect of ultrasound on lignocellulosic biomass as a pretreatment for biorefinery and biofuel applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52.10 (2013): 3563–3580
- [2] T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 57 (2016) 1126–1140
- [3] Z. He, Z. Wang, Z. Zhao, S. Yi, J. Mu, X. Wang, Influence of ultrasound pretreatment on wood physiochemical structure, *Ultrason Sonochem* 34 (2017) 136–141
- [4] D.C. Elliott, D. Beckman, A.V. Bridgwater, J.P. Diebold, S.B. Gevert, Y. Solantausta, Developments indirect thermochemical liquefaction of biomass: 1983–1990, *Energy Fuels* 5 (1991) 399–410
- [5] J. Luo, Z. Fang, R.L. Smith Jr., Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels, *Prog Energ Combust* 41 (2014) 56e93
- [6] R. Brown, Section 2: The forest products industry in Forest products industry technology roadmap, Agenda 2020 technology, IPST-Georgia Institute of Technology, American Forest and Paper Association, U.S. Department of Energy, USA, 2010
- [7] T. Imam, S. Capareda, Characterization of Bio-Oil, Syn-Gas and Bio-Char from Switchgrass Pyrolysis at Various Temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 93 (2012) 170–177
- [8] El-B.M. Hassan, P.H. Steele, L. Ingram, Characterization of Fast Pyrolysis Bio-oils Produced from Pretreated Pine Wood, *Appl Biochem Biotechnol* 154 (2009) 182–192
- [9] A.V. Bridgwater, Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 51 (1999) 3–22

[10] D. Cheng, L. Wang, A. Shahbazi, S. Xiu, B. Zhang, Catalytic cracking of crude bio-oil from glycerol-assisted liquefaction of swine manure, *Energ. Convers. Manage.* 87 (2014) 378–384

[11] Q.I. Hao, C. Wang, D.Q. Lu, Y. Wang, D. Li, G.J. Li, Production of hydrogen-rich gas from plant biomass by catalytic pyrolysis at low temperature, *Int J Hydrog Energy* 35 (2010) 8884–8890

[12] M. Santos, C. Lodeiro, J.L. Capelo-Martinez, *The power of Ultrasound, Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH (2009)

[13] M. Bussemaker, F. Xu, D. Zhang, Manipulation of ultrasonic effects on lignocellulose by varying the frequency, particle size, loading and stirring, *Bioresour Technol.* 148 (2013) 15–23

[14] Z. Wang, Z. He, Z. Zhao, S. Yi, J. Mu, Influence of ultrasound-assisted extraction on the pyrolysis characteristics and kinetic parameters of eucalyptus, *Ultrason Sonochem* 37 (2017) 47–55

[15] L. Cherpozat, E. Loranger, C. Daneault, Ultrasonic pretreatment effects on the bio-oil yield of a laboratory-scale slow wood pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jaap.2017.06.027>

[16] J.V. Rissanen, D.Y. Murzin, T. Salmi, H. Grénman, Aqueous extraction of hemicelluloses from spruce – From hot to warm, *Bioresour Technol* 199 (2016) 279–282

[17] T.J. Mason, P. Cintas, *Sonochemistry in Handbook of Green Chemistry and Technology*, Pages: 372–396, 2007 Published Online : 12 NOV 2007, DOI: 10.1002/9780470988305.ch16

[18] É. Loranger, O. Pombert, V. Drouadaine, Ultrasonic pre-treatments of wood chips used in a conventional pyrolysis and their effect on bio-oil composition and

calorimetry, SAMPE Conference Proceedings, Long Beach, California, USA, May 23-26, 2016

[19] M. Paquin, É. Loranger, V. Hannaux, B. Chabot, C. Daneault, The Use of Weissler Method for Scale-Up a Kraft Pulp Oxidation by TEMPO-Mediated System from a Batch Mode to a Continuous Flow-Through Sonoreactor, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 103–108

[20] S. Koda, T. Kimura, T. Kondoc, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrason sonochem* 10.3 (2003): 149-156.

[21] E. Loranger, M. Paquin, C. Daneault, B. Chabot, “Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor” *Chem Eng J* 178 (2011) 359– 365

[22] A. Zhurinsh, G. Dobeles, V. Jurkane, K. Meile, A. Volperts, A. Plavniece, Impact of hot water pretreatment temperature on the pyrolysis of birch wood, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 124 (2017) 515–522

Chapitre 6 - Article scientifique III

6.1 Avant-Propos

L'article scientifique III a pour titre anglophone: " Ultrasonic pretreatment of soft wood biomass prior to conventional pyrolysis: Scale up limitation ". Il a été envoyé au journal scientifique *Chemical Engineering Journal* en Avril 2018, dans le but de mettre mise à l'échelle semie-pilote le traitement ultrasomique du bain.

Les auteurs et leurs coordonnées dans l'ordre :

Lucie CHERPOZAT, B.Sc

Étudiante à la maîtrise en science et génies des matériaux lignocellulosiques
Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de chimie, biochimie et physique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : lucie.cherpozat@uqtr.ca

Eric Loranger, Ph.D.

Directeur de recherche pour la maîtrise et titulaire de la chaire de recherche Énergies et Technologies vertes et auteur pour la correspondance
Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : Eric.loranger1@uqtr.ca

Claude Daneault, Ph.D.

Co- Directeur pour la maîtrise
Centre de Recherche en Matériaux Lignocellulosiques, Université du Québec à Trois-Rivières, Département de génie chimique, 3351 Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7
Courriel : Claude.Daneault@uqtr.ca

Contribution des auteurs : Mlle Cherpozat est l'auteur principal de cet article. Elle a effectué les expériences scientifiques et exposé les résultats en découlant. M. Loranger, directeur de cette recherche a participé à l'écriture de cet article. M. Daneault est le co-directeur de la recherche.

6.2 Résumé

Après avoir trouvé un prétraitement ultrasonique du bois avant une pyrolyse dans le but d'améliorer le rendement en bio-huile (30 min 170 kHz + 90 min 40 kHz, 1000 W, 76 ° C) dans notre laboratoire, l'étape suivante a été sa mise à l'échelle. Par conséquent, ce travail vise à étudier la limitation d'une mise à l'échelle du prétraitement du bois par ultrasons à partir de l'échelle de laboratoire (4L - 200g) à l'échelle pilote (40L - 700 g). Les copeaux de bois, avant et après les différents traitements ont été caractérisés par analyse chimique élémentaire, XPS, TGA, et MEB. Il a été montré que les mêmes conditions ultrasoniques appliquées à plus grande échelle n'ont pas donné de résultats comparables, car le bois de l'unité pilote (PSU) a présenté des caractéristiques similaires au bois non traité. Ainsi, le PSU n'a pas permis une ouverture dans la structure en bois, ce qui aurait entraîné un meilleur transfert de chaleur, donc un rendement plus élevé en bio-huile. Cela est dû en partie à la trop grande efficacité de l'alimentation, en particulier à des fréquences élevées qui ont conduit à l'effet inverse de ce qui était attendu. Une enquête plus approfondie est nécessaire pour surmonter cette limitation.

6.3 Abstract

After finding in our laboratory a successful ultrasonic wood treatment, enhancing bio-oil yield prior to pyrolysis (30 min 170 kHz + 90 min 40 kHz, 1000W, 76°C), the next logical step was the scaling up of the process. Hence, this work aims to study the limitations of an ultrasonic wood pretreatment scale-up from laboratory scale (4L – 200g) to pilot scale (40L – 700 g). Wood chips, before and after the different treatments were characterized by elemental chemical analysis, XPS, TGA, and SEM. Has often found in such endeavour, it was shown that the same ultrasonic conditions applied to a larger scale did not lead to the same results. The wood from the pilot-scale unit (PSU) exhibit the same

characteristics as untreated wood. Thus, PSU did not allow an opening in the wood structure which would have resulted in a better heat transfer, thus in a higher bio-oil yield. From our experience with such systems, a hypothesis could be dependent on the greater efficiency of the PSU, especially at high frequencies, that could lead to the opposite effect that what was expected. Further investigations are necessary to overcome this limitation and to really assess the phenomenon.

6.4 Introduction

Over the past 50 years, the world's population has more than tripled, according to the National Institute of Statistics and Economic Studies (INSES), leading to an increasing demand and energy consumption [1]. Because of this intensive consumption of our resources, problems, notably climatic problems due to pollution, have emerged. Indeed, the climate change that has occurred in recent years is pushing researchers of the scientific community to find a way to counteract this destructive trend. One of their main concerns is the substitution of fossil fuels as some forecasts have predicted exploitable resource depletion by 2050. However, the ultimate goal is also to replace these polluting and nonrenewable energies by a biosourced, low-polluting and sustainable energy [2].

For these considerations, lignocellulosic biomass is a clear center of interest. Promising work on the conversion of corn into ethanol or diesel from soybeans have emerged. Yet, upon the announcement of these biofuels, the price of these foodstuffs has increased drastically, in addition to pushing farmers to use more of their fields for energy production rather than for food. This situation is not acceptable in a world where global hunger still exists [3]. In that mind, the focus is now turned to non-food biomass such as agricultural residues or wood. There are already many technologies to convert lignocellulosic biomass into energy and especially thermochemical conversion processes. These include gasification, carbonization, liquefaction and pyrolysis [4,5]. The latter appears to be the most promising in terms of fuel production.

The pyrolysis conversion process takes place typically between 400 and 800°C, under inert atmosphere. In order to guarantee the process minimal efficiency, the biomass used must have a moisture content under 10%wt and present a particle size distribution

under 10 mm (for best known systems) [6]. However, the process efficiency is still a major obstacle to the development of this technology on a larger scale. Most of the time, the reported bio-oil yields are around 50 to 70% only. Once research has been reaching the limits of their systems and conditions optimization, research has now turned toward biomass pretreatment, in particular chemical and biological, in order to further improve the process. However, while beneficial for the production yield, these treatments have sometimes proven themselves costly, lengthy and/or polluting for limited efficiency increase [1]. Heterogeneous catalysts [7,8] is now attempting to further expand these researches. Among the conventional catalysts, salts and microwaves, ultrasounds may also be considered as such.

Many studies have shown the potential benefits of this technology dating from the early 20th century for the hydrolysis of biomass [9], cleavage of chemical bonds like the one found in the lignocellulosic biomass [10] or the thermal degradation [11,12]. Previous work in our lab [13] have shown that specific ultrasonic biomass pretreatment will allow a significant increase in the bio-oil yield (two folds increase) of a laboratory scale pyrolysis. Now, the next logical application step of theses promising laboratory research is the industrial scale-up. From the work of Loranger et al. [14], we were able in the past to demonstrate that the use of a large-scale flow through sonoreactor could provide a superior sonochemical effect to a laboratory unit (ultrasonic bath) under the same ultrasonic conditions.

Therefore, this work will study the scaling of the ultrasonic pretreatment found by Cherpozat et al. [13] in the system presented by Loranger et al. [14]. Benefits or limitations of this technology applied to wood chips as biomass for the pyrolysis will be accessed. To the best of our knowledge, no similar experiment to such large scale has been realized or reported. We will study the effect of the two systems on the chemical composition of the wood but also on its physical characteristics through ATG and SEM analysis. The bio-oil yield will also be used to quantify the effectiveness of the treatments.

6.5 Experimental

6.5.1 Wood chips

Eastern Canadian pulp and paper mill as provided the wood chips composed of a softwood medley (spruce, fir, pine and larch). At reception, wood chips were washed in water, dried at ambient air and grounded down to needle like dimensions (5 mm by 5 mm). Then, they were stored at room temperature in sealed plastic bags to control their humidity. Material was dried at 105°C for 48h after being treated.

6.5.2 Ultrasonic equipment

6.5.2.1 Ultrasonic bath

A 34 liters ultrasonic bath, model BT90 from Ultrasonic Power Corporation (USA), made of 316L stainless steel was used (Figure 6-1). It was equipped with 12 transducers located underneath the bottom plate of the bath as described by Loranger et al. [15]. Commercial frequency generators of 40 and 170 kHz were used to produce 1000 W of nominal ultrasonic energy for the optimal time found in previous research [13].

The system was calibrated as described by M. Paquin et al. [16] at 40 kHz for the mechanical effect and at 170 kHz for the sonochemical effect according to Koda's methods [17]. For each treatment, wood chips (200g) were submerged into 4 l of deionized water ($\Omega < 0.8 \mu\text{S}$) and kept at the bottom of the bath with a weighted meshing to ensure that all introduced biomass was being treated by ultrasound.

To control the temperature, the ultrasonic bath was equipped with a heat-exchange system made from a stainless steel pipe put at the bottom of the bath that was connected to a thermostatically controlled bath model 1180A from VWR Scientific.

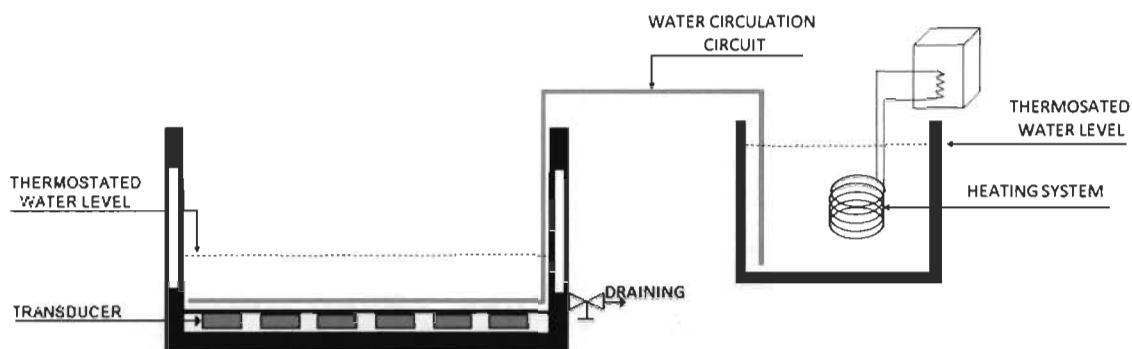


Figure 6-1 : Laboratory scale ultrasonic equipment

6.5.2.2 Pilot scale unit (PSU)

A 45 liters flow-through sonoreactor with a nominal input power capacity of 2000 W was used in this study, as described by Loranger et al. [16]. The sonoreactor which was built with 24 Vibra-bar® and a stainless steel pipe (316L) was supplied by Ultrasonic Power Corporation (Freeport, Illinois, USA). The temperature of the sonoreactor was controlled by a programmable logic controller (PLC) by the means of a hot and cold water source. As it was operated in a semi-continuous mode, wood chips were contained in meshing receptacles in order to be held away from the pump so it does not alter its integrity or its operation.

As shown in Figure 6-2, four nets were dropped down in the sonoreactor and used to contain the wood chips: two small (S – 40 cm long with 7 cm in diameter) and two large (L – 60 cm long with 7 cm diameter). As only, the nets in the middle of the reactor are assured to be fully treated, only the woods from the large nets (L) were recovered for pyrolysis. Thus, 700 g of wood chips split between the two large nets, were used for each treatment.

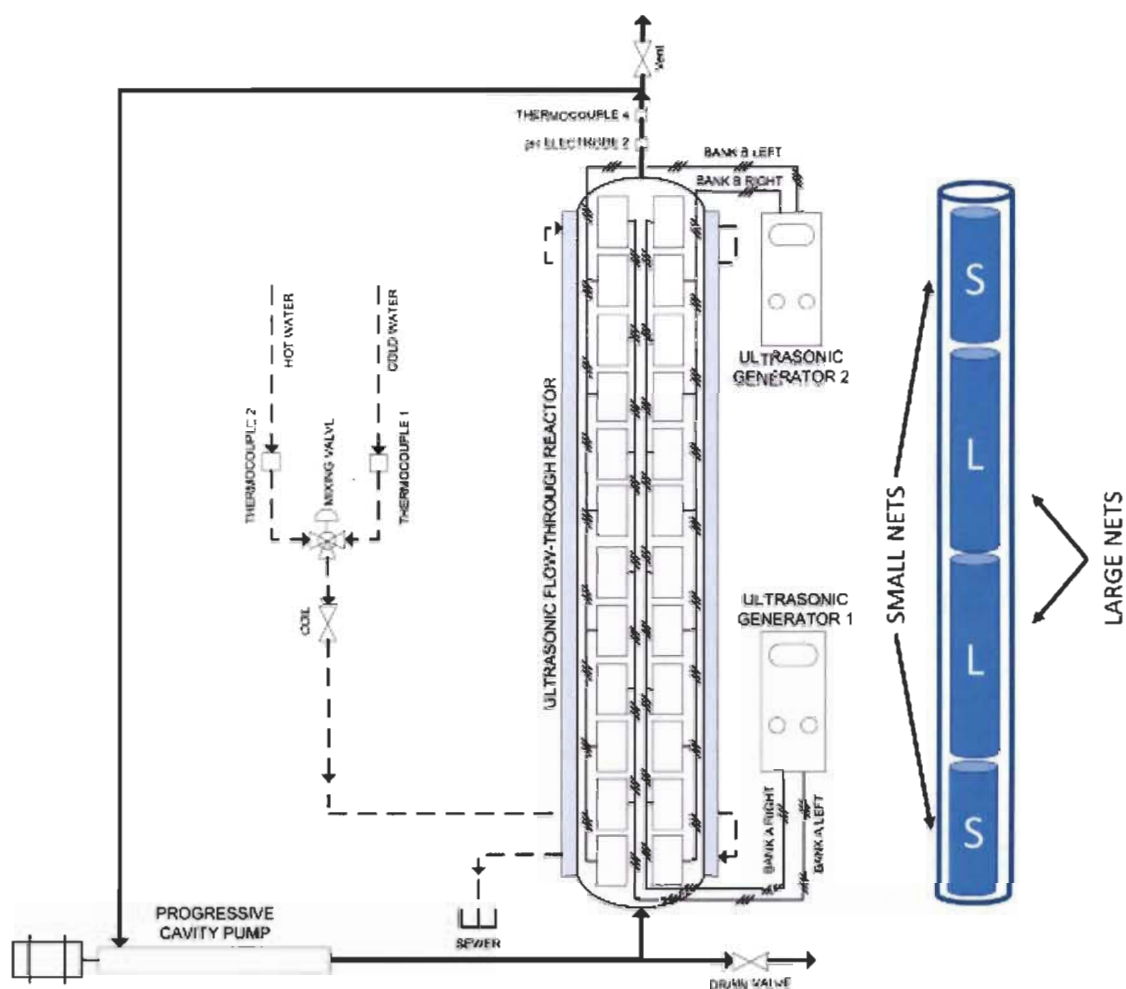


Figure 6-2 : Ultrasonic Pilot Scale Unit

6.5.2.3 Treatments

Ultrasonic treatments in both reactor type were realized in the same conditions: 0.5h at 170 kHz followed by 1.5h at 40 kHz with a power of 1000W and a maximum temperature of $76 \pm 1^\circ\text{C}$. This particular sequence is the result of previous work optimization in our laboratory [13].

6.5.3 Lab-scale pyrolyser

The pyrolysis were realized with a lab scale pyrolyser as described by Loranger et al. [15] and shown in Figure 6-3. It is composed of a stainless steel cylindrical reactor (36 cm long with an 8 cm inner diameter) that was sealed using a bolted flange and connected

to a thermocouple in order to follow the temperature inside the reactor. The produced pyrolytic vapours were recovered with a multiple stage condensing system made of three baths. The first flask was cooled with tap water (15°C), the second with an ice-water mix (0°C) and, finally, the third flask was placed into brine (-15°C).

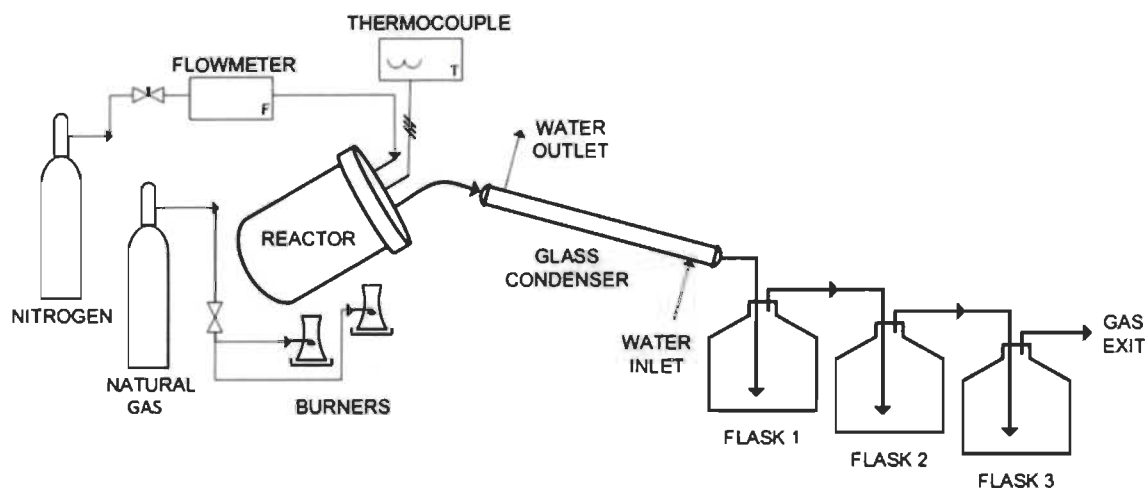


Figure 6-3 : Schematic diagram of the laboratory-scale pyrolyser

This cooling system allows primary separation of chemical compounds by their molecular weight. In our experiments, flask 1 mainly contained water and a small fraction of oils, flask 2 mainly contained oils, although a small quantity of water was still recovered, and flask 3 only contained a very small amount of oil. The vapours are driven through the system by a nitrogen flow of 10 mL/min, used to ensure an inert atmosphere during the thermochemical conversion.

As the gas outlet was composed of various non-condensable chemicals, a flame was ignited at the exit to prevent any potential dangerous accumulation. Heating rate of approximately 16°C/min was accomplished by two natural gas burners. As the necessary time for a complete pyrolysis was around 1 hour, our pyrolysis system belongs to the slow pyrolysis category. For each treatment, triplicates were realized with 140g wood chips per experiments. The final mean was reported as the value of the experiment.

6.5.4 Characterization

All characterizations have been conducted at least twice on both treated and untreated wood chips, for the following characteristics.

6.5.4.1 Bio-oil GC Analysis

Bio-oils chemical composition analysis were conducted with an Agilent 7890B Gas Chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID) and a J&W Scientific DB-5.625 column (length: 30 m, internal diameter: 0.25 mm, film thickness: 0.25 μ m). For each sample, 1 μ L was injected and split to a 50:1 ratio. Samples were carried inside the column to the detector by a helium flow (0.6 mL/min). Two temperature ramps at 3 $^{\circ}$ C/min from 40 to 200 $^{\circ}$ C and at 6 $^{\circ}$ C/min from 200 to 300 $^{\circ}$ C were applied to the samples. As bio-oil chemical composition is composed of highly complex components, they were classified into five categories: lights, acids, alcohols, ketones and phenols.

Previously, a 44 components standard with various representatives of each chemical family was injected, measured and classified to obtain the retention time of the different categories. The oils from flask 1 and flask 2 were analyzed separately, then the total composition of oil was calculated from these results.

6.5.4.2 Chemical composition

Dynamic flash combustion method was used to determine the carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur content in woods. For each sample, about 2 mg of grinded wood was put in a tin cup. The samples were purged with a continuous helium stream before being introduced, one by one, in the combustion reactor (a quartz tube maintained at 1021 $^{\circ}$ C).

As this method is based on the total oxidation of the samples, the helium flow was temporarily enriched with oxygen once the sample was placed in the reactor. This technique allows to create perfect condition to oxidize both organic and inorganic substances. The combustion gases are then transported into a chromatographic column to be separated and analyzed by thermal conductivity detectors (TCD). Device calibration was done using certified standards from Isomass Scientific Inc. (Canada) with known

quantities of C, H, N and S. All samples have been analyzed twice with the precision of $\pm 0.3\%$ for N, C, H and $\pm 1\%$ for S.

6.5.4.3 X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS)

Precise wood chips chemical bonds analysis was performed with an XPS model Axis ULTRA from Kratos Analytical (UK). The survey scans were performed with an energy of 160 and repeated on three different points of the sample. Oxygen-Carbon ratio was determined from these scans.

6.5.4.4 Thermogravimetric analysis (TGA)

All samples were heated in open platinum pans under nitrogen atmosphere from 50 to 105 °C at a heating rate of 20 °C/min. The temperature was then held for 15 min to eliminate remaining free water in the sample. Then, the sample was heated from 105 to 600 °C at a heating rate of 10 °C/min, and hold at 600 °C for 15 min.

Finally, the samples were heated from 600 to 700 °C under air atmosphere at a heating rate of 10 °C/min to finalize the combustion. This study was carried out with a Perkin-Elmer (Pyris Diamond) Thermoanalyser. Analysis was conducted at least twice on each sample.

6.5.4.5 Scanning electron microscopy (SEM)

Scanning electron Microscopy (SEM) was used to study sample morphology. The samples were gold coated using an Instrumental Scientific Instrument PS-2 coating unit before being placed in the SEM model Si1510 from HITACHI (Japan). At least three wood chips of untreated, bath treated and PSU treated were analyzed.

6.5.5 Experimental diagram

Figure 6-4 summarizes the entire experimental process, for an easier understanding.

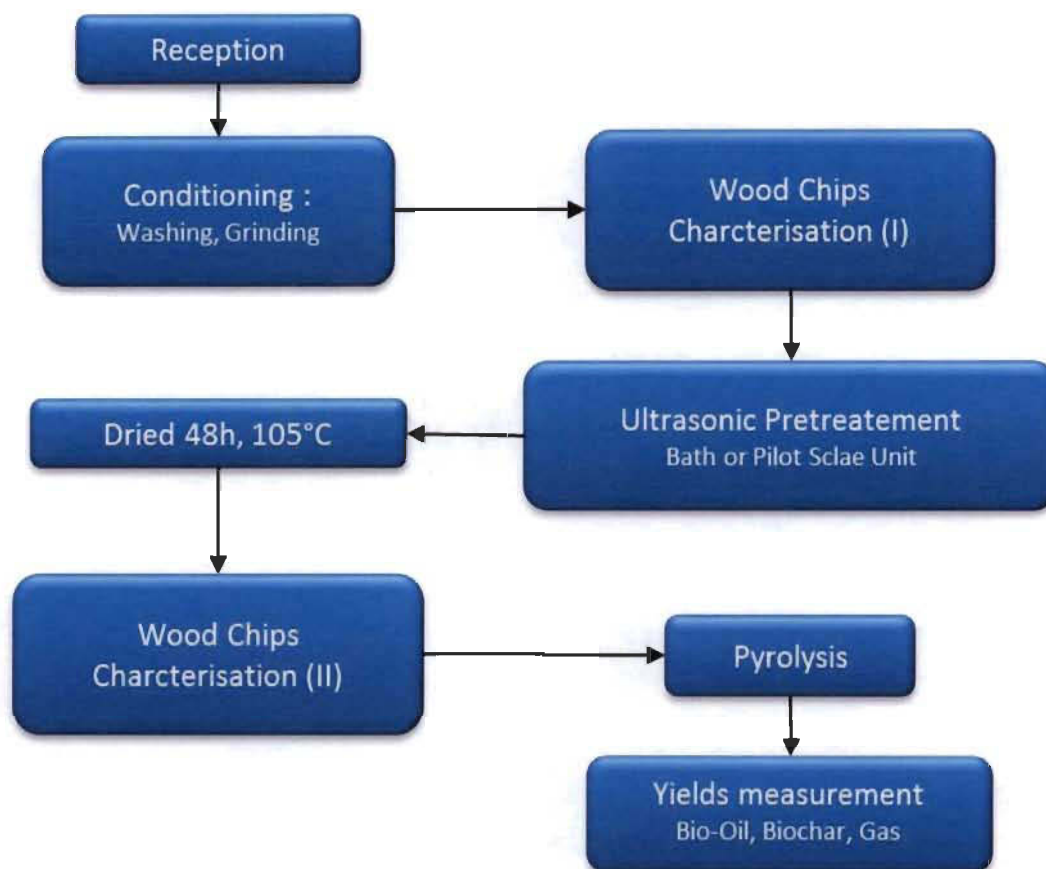


Figure 6-4 : Experimental process diagram

6.6 Results and discussion

6.6.1 Bio-oil yield

From Figure 6-5, it can be seen that ultrasonic conditions which have allowed a significant increase in the bio-oil yield when using the ultrasonic bath do not correspond to the optimum conditions for a larger scale. Indeed, the treatment carried out in the Pilot Scale Unit (PSU) did not allow a significant yield increase with respect to the standard deviation. However, it is possible to note that although the bio-oil yield did not increase when the treatment is done in the PSU, the water content did increase. This particular aspect is discussed more precisely in section 3.2.

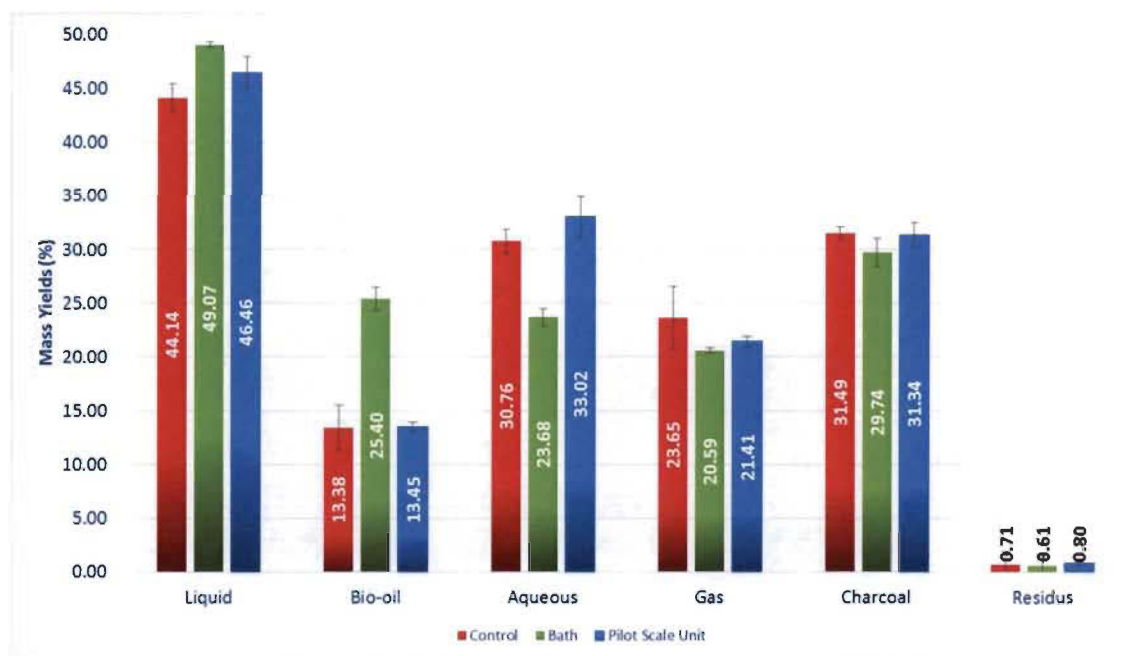


Figure 6-5 : Pyrolysis product yields of untreated wood, bath treatment and Pilot Scale Unit treatment respectively from left to right

These results could be explained by the fact that the treated wood quantity has more than tripled from one scale to another (from the bath up to PSU) but the power as only doubled. According to calculations, we went from an energy of about 7.14 W/g of biomass to 1.4 W/g of biomass, respectively. It is therefore likely that the amount of energy delivered as a function of the amount of biomass treated is too low to be able to ensure efficient treatment of biomass, when the goal is to increase the bio-oil production. In this case, greater power would be needed to obtain similar results to the ultrasonic bath.

On the other hand, the opposite hypothesis would also be plausible. The PSU system has been shown to be more effective [14] than the ultrasonic bath when it comes to the conversion of electrical energy into ultrasonic energy, especially at high frequency. Loranger et al [14] has demonstrated that experiment conducted in the PSU was 683% better than the one conducted in the bath, when it comes to KI oxidation catalysis. Cherpozat et al. [13] also demonstrated, in the bath, that a long exposure at 170 kHz was detrimental for the production of bio-oil. Although the time of exposure is suited for the bath, it might be too long for the PSU considering its higher efficiency at high frequency level. Moreover, a too high acoustic power could lead to chemical or physical changes

that would not have occurred in the bath. Indeed Ashokkumar and Mason [18], stated that “for a given ultrasound frequency, an increase in the acoustic power can be expected to increase the number of active cavitation bubbles”, thus stronger effect can be expected. These changes could then have had an adverse effect on the bio-oil production. Beyond this, it is also possible that the current configuration of the transducers (all used face-to-face) increases the possibility that the ultrasonic waves cancel each other out (they meet at the same moments of the sinusoid).

To investigate these theories, additional tests were carried out in the PSU, namely the sequence of 30 min at 170 kHz and then 90 min at 40 kHz, at a maximum temperature of 76 °C, at 500 W and 1500 W of nominal power. Results are shown in Figure 6-6. Thus, it is possible to note that although neither of these two additional configurations with the PSU allowed a significant increase in the yield of bio-oil, in respect to the standard deviation, an upward trend is observable with the decrease in nominal power. These results, therefore, seem to confirm the second hypothesis as an increase in the power input leads to a decrease in bio-oil production when being in the PSU configuration.

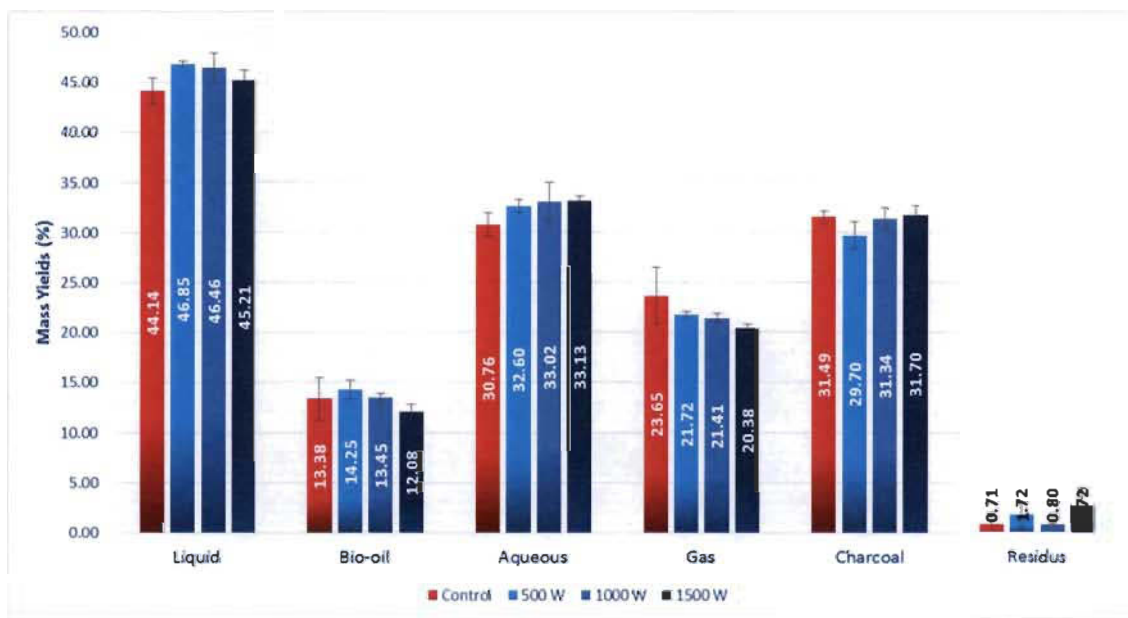


Figure 6-6 : Pyrolysis product yields (from left to right) of the control and the test in PSU at 500 W, 1000 W and 1500 W.

6.6.2 Bio-oil chemical composition

Figure 6-7 shows bio-oil compositions from control and treated woods. Bio-oils from the three PSU treatments have been gathered under “PSU moy” as their chemical composition were similar. Bio-oil composition from the bath-treated wood shows a decrease in the lights fraction in favor of the phenolic fraction, compared to control. On the contrary, bio-oils from the PSU treated wood, although similar to control, shows a decrease in the phenols fraction. This phenomenon can be explained, when considering mass yield from Figure 6-5 and Figure 6-6. Indeed, it shows that the bio-oil phase has enlarged to the detriment of the aqueous phase, as confirm by the overall liquid yield that has not increased proportionally to the bio-oil increase, when comparing bath and PSU treatments. The aqueous phase increase happens when wood organic molecules undergo secondary cracking which usually takes place inside the solid wood matrix when vapor residence time is too long [1]. This reaction will generate smaller and lighter molecules which can easily remain in the aqueous phase.

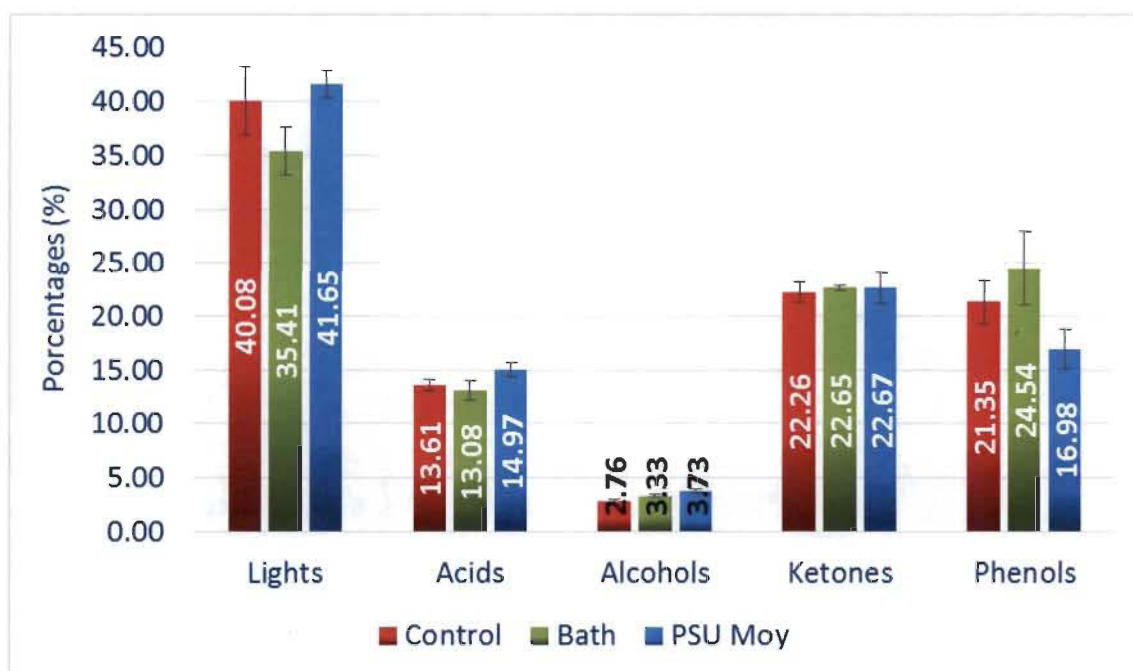


Figure 6-7: Bio-oil chemical composition

This is probably what has happened with the PSU treated wood, which would explain the lower bio-oil yield, adversely to the bath. As we have demonstrated with SEM

analysis, bath treatment has allowed a structure opening through the surface cleaning. Thus, formed vapours are evacuated more quickly and do not sustain secondary cracking unlike in the case of PSU treatment. Moreover, biochar yields being similar in all cases, shows that the same amount of organic compound is extracted from the wood.

6.6.3 Wood chemical composition

As the PSU seem a more efficient ultrasound transmission system [14], chemical changes could have occurred, unlike in the bath. Thus, elemental analysis of carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen and sulfur (Table 6-1) were performed.

In Table 6-1, it is possible to see that the wood from the bath and from the PSU at 1500W are quite similar although it did not lead to similar yields results (Figure 6-5 and Figure 6-6). Likewise the biggest observable differences are between wood treated in the PSU at different power settings. But the results in terms of yields are similar. This analysis tells us that the little elementary composition difference was not significant enough to impact the yields.

Moreover, XPS analysis (Table 6-2) were conducted for the sake of precision. It shows no difference regarding the oxygen/carbon ratio when considering the standard deviation. As XPS is a more accurate analytical method, we considered that changes in the carbon and oxygen content from the elemental analysis results are attributed to the standard deviation of measurement, combined with the fact that we used a mixture of softwood (see section 6.5.1.) that is not necessarily homogenous. Thus, no chemical change is observable after the ultrasonic treatment in both bath and pilot scale unit. Thus the differences in phenolic content in the bio-oils (Figure 6-7) are not due to any chemical change of the wood, but by the fact that vapors can be evacuated more quickly, allowing to recover bigger molecules such as phenols.

Table 6-1 : Wood chips elemental analysis of carbon (C), hydrogen (H), oxygen (O), nitrogen (N) and sulfur (S) on untreated wood, bath treated wood and PSU

	% Carbon	% Hydrogen	% Oxygen	% Nitrogen	% Sulfur
Control	46.72 ± 0.04	6.11 ± 0.06	47.17 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Bath	47.34 ± 0.08	6.10 ± 0.13	46.57 ± 0.21	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
PSU 500 W	47.00 ± 0.02	6.43 ± 0.06	46.51 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.00 ± 0.00
PSU 1000 W	48.03 ± 0.12	6.16 ± 0.10	45.82 ± 0.22	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
PSU 1500 W	46.74 ± 0.06	6.35 ± 0.04	46.86 ± 0.11	0.05 ± 0.01	0.00 ± 0.00

Table 6-2 : XPS analysis of untreated wood, bath treated wood and sonotube treated

	Untreated	Bath	PSU 500 W	PSU 1000 W	PSU 1500 W
% Carbon	74.67 ± 0.00	74.81 ± 2.18	72.33 ± 0.77	74.45 ± 1.09	73.69 ± 0.39
% Oxygen	25.33 ± 0.00	25.19 ± 2.18	27.67 ± 0.77	25.55 ± 1.09	26.31 ± 0.39
Oxygen / Carbon	0.34	0.34	0.38	0.34	0.36

6.6.4 Thermal stability

Thermal stability has been studied through thermogravimetric analysis and results are shown in Figure 6-8. All curves exhibit the same trend. First, the water loss is observed up to 100 °C. It is followed by hemicelluloses degradation starting at 180 °C and up to 300 °C. Then comes the cellulose which degradation temperature under pyrolytic conditions is between 350 and 375 °C. Finally, the last product to be degraded are lignins. Their very complex 3D structure gives them a good thermal stability because 450 °C must be reached in order to completely degrade them [1]. This is in accordance with the results of the elementary analyzes and XPS which shows that there has been no chemical modification which could have been seen in the degradation pattern if it was the case.

In the first part of the degradation (up to 375 °C), the curves of all woods are relatively close, only the control wood seems to degrade a little bit more easily. But once passing the 375 °C, the wood treated in the bath stands out from the others. Indeed, the latter has a mass loss 3.6% greater at 600°C than the control wood, against 1% or less with

the woods treated in the pilot-scale unit. The results of these analyses are consistent with the bio-oil yields shown in Figure 6-5 and Figure 6-6.

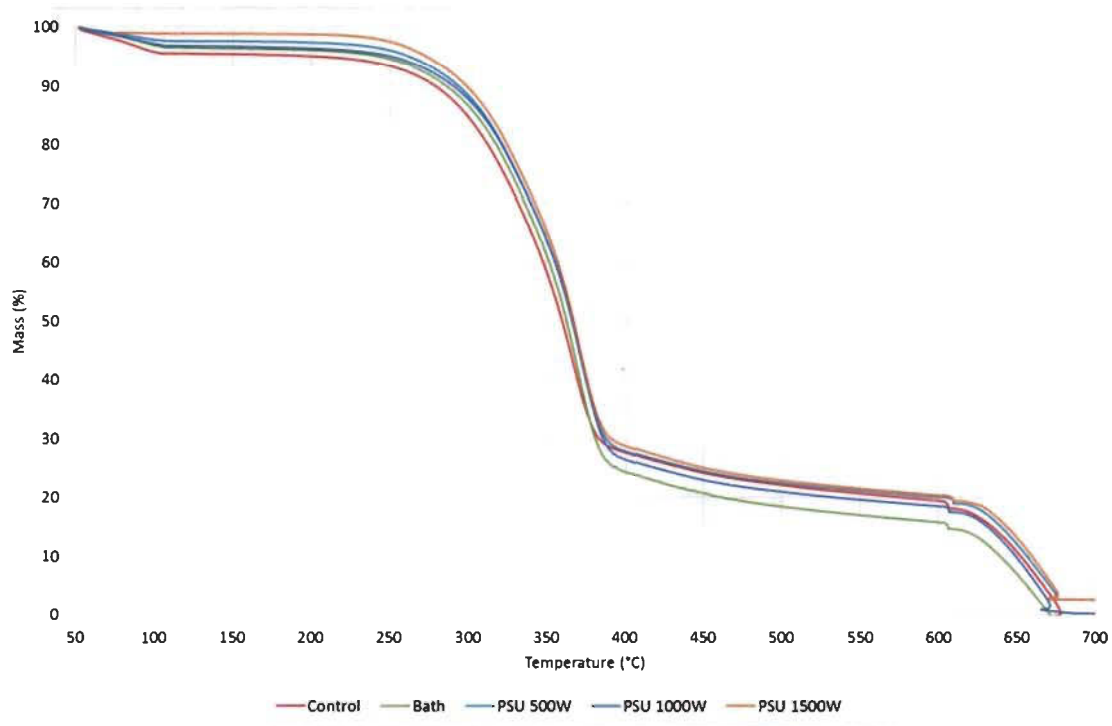


Figure 6-8 : Thermal degradation curves of the different woods

6.6.5 Surface morphology

Previous analyses have led us to believe that ultrasound causes physical rather than chemical changes. This hypothesis is also supported by the fact that 75% of the treatment is done under mechanical ultrasonic effects, or shock waves. SEM images from all five woods (untreated, bath treated and PSU treated) are shown in Figure 6-9.

From these images it is possible to observe that the untreated wood (Figure 6-9.a) presents a rather closed structure with multiple fibrils on the surface giving it a fluffy appearance. On the contrary, the wood treated in the ultrasonic bath (Figure 6-9. b) have a more open structure. Indeed, as it can be seen, the treatment has allowed the cleansing of the surface hence the clearance of tube vessels (1) and “pits” (2) naturally present in the common wood structure. As no significant chemical composition has been noticed so far, this physical modification of wood particulates explains the large increase in the bio-

oil yield observed in Figure 6-5. Indeed, this surface opening allows a greater heat transfer and, in any type of pyrolysis, this characteristic is decisive for a maximized bio-oil production. Therefore, wood thermal degradation observed in TGA curves (Figure 6-8) is easier after the ultrasonic bath treatment, explaining the good yield.

MEB images from PSU at 500 W, 1000W and 1500 W in Figure 6-9.c, d and e, respectively, shows that surface morphology from wood chips have also been modified compared to untreated wood. However, modifications are different from those occurring in the bath (Figure 6-9.b). Indeed, in the case of the PSU, for the three power settings, microfibers on wood chips surface have not been entirely removed by ultrasonic treatment, although “pits” are visible (2). There is not cleaning of the wood surface as observable in the bath, thus the structure is less open explaining the lower bio-oil yield.

Although microfibers have not been removed from the wood chip, it looks like the force from the shockwave have moved wood fibers from their original position on the wood chips. Indeed, this phenomenon observable on Figure 6-9.c, d and e has resulted in the formation of breaches and mountain like shapes (3). This phenomenon is more observable with the increase of power. The surface morphology of the sample PSU 500W seems to be the most similar to the wood from the bath even if big differences still remain, which concur with bio-oil yields (Figure 6-6) as it shows that this treatment allows bigger yield than the two other PSU treatments. These observations confirm that too much power, in this particular case, will have a detrimental effect, because the more power input, the more the surface morphology is different from what appeared to be the result of an efficient ultrasonic treatment prior to pyrolysis (Figure 6-9.b).

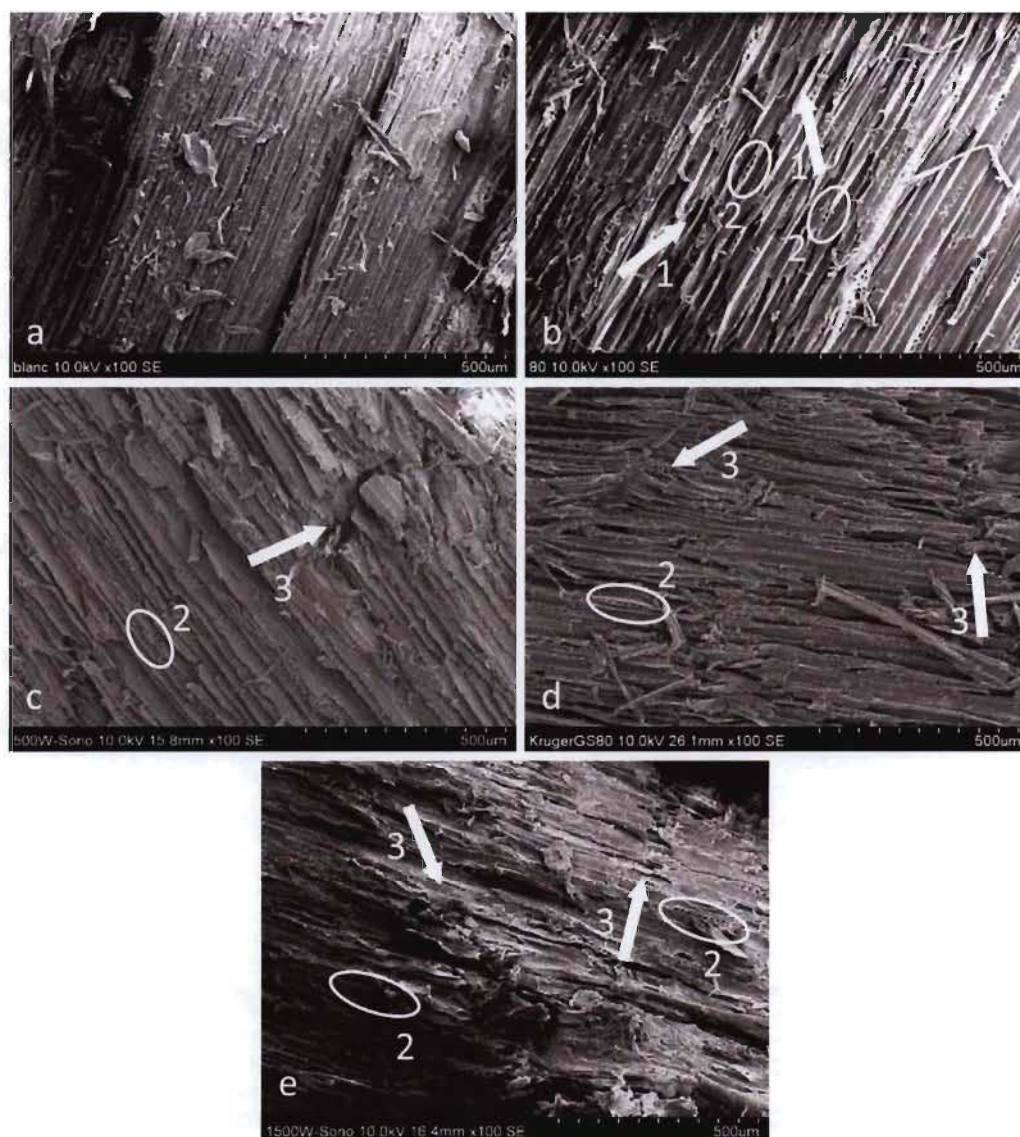


Figure 6-9 : MEB images of untreated wood (a), wood treated in bath (b) and wood treated in the Pilot Scale Unit at 500 W(c), at 1000 W (d) and at 1500 W (e)

6.7 Conclusions

This work aimed to study the scaling up of a promising ultrasonic wood treatment prior to pyrolysis for the production of bio-oil. Results have shown that no significant change in the chemical composition of the wood and bio-oil resulted from the different treatments in both scales. However, the treatment realized in the bath, which has led to the increase in bio-oil yield, have modified wood chips surface morphology, as shown by the SEM images. Ultrasounds acted as a surface cleaner, allowing an opening of the structure,

through the exposure of tube vessels of the wood. Hence the heat transfer has been facilitated by the treatment allowing the increase in bio-oil yield.

PSU scale unit is known to be a better ultrasonic system than ultrasonic bath, thus it should give better results in terms of efficiency and bio-oil production. But the transition to a larger scale under the same ultrasonic conditions did not lead to a significant bio-oil yields increase as expected. Preliminary results of this study show that time exposure and power input of the treatment are the limiting conditions. Indeed, due to the greater efficiency of the PSU, ultrasonic treatments seem too strong for our purpose. As shown by literature, a long exposure to chemical effect from the ultrasound is detrimental to the bio-oil production. Even if the time exposure at 170 kHz is the same as in the bath (30 minutes) the PSU efficiency combined with great power has led to a unsimilar situation.

Therefore, some processing parameters must be modified to be more suitable for the new scale. Further studies will have to be carried out in order to find new optimum conditions for the pretreatment of biomass. It will be necessary to work on the time exposure but with the same chemical effect and mechanical effect ratio (1: 3). To the best of our knowledge, this preliminary study of wood pretreatment scale up from laboratory to pilot units is among the first on the subject. We have reported some of the limitation and possibilities that need to be further explored before assessing the full potential of this technology.

6.8 Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Fonds de recherches du Québec Nature et technologies (FRQNT).

6.9 References

[1] T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, "Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters" *Renew. Sust. Energ. Rev.* 57 (2016) 1126–1140

- [2] D.C. Elliott, D. Beckman, A.V. Bridgwater, J.P. Diebold, S.B. Gevert, Y. Solantausta, "Developments indirect thermochemical liquefaction of biomass: 1983–1990" *Energy Fuels* 5 (1991) 399–410
- [3] A. Bénassy-Quéré, A. Chevallier, "Les prix agricoles", *L'économie mondiale* 2012, pages 89-103, 2011, Édition La Découverte
- [4] T. Imam, S. Capareda, "Characterization of Bio-Oil, Syn-Gas and Bio-Char from Switchgrass Pyrolysis at Various Temperatures", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 93 (2012) 170–177
- [5] El-B.M. Hassan, P.H. Steele, L. Ingram, "Characterization of Fast Pyrolysis Bio-oils Produced from Pretreated Pine Wood", *Appl Biochem Biotechnol* 154 (2009) 182–192
- [6] A.V. Bridgwater, "Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 51 (1999) 3–22
- [7] Q.I. Hao, C. Wang, D.Q. Lu, Y. Wang, D. Li, G.J. Li. "Production of hydrogen-rich gas from plant biomass by catalytic pyrolysis at low temperature." *Int J Hydrog Energy* 35 (2010) 8884-8890
- [8] D. Cheng, L. Wang, A. Shahbazi, S. Xiu, B. Zhang, "Catalytic cracking of crude bio-oil from glycerol-assisted liquefaction of swine manure", *Energ. Convers. Manage.* 87 (2014) 378–384
- [9] J. Luo, Z. Fang, R.L. Smith Jr., "Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels", *Prog Energ Combust* 41 (2014) 56e93
- [10] M. Bussemaker, F. Xu, D. Zhang, "Manipulation of ultrasonic effects on lignocellulose by varying the frequency, particle size, loading and stirring", *Bioresource Technol.* 148 (2013) 15-23

[11] H.M. Santos, C. Lodeiro, J.L. Capelo-Martinez, “The power of Ultrasound, Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications”, Weinheim, Germany: Wiley-VCH (2009)

[12] Z. Wang, Z. He, Z. Zhao, S. Yi, J. Mu, Influence of ultrasound-assisted extraction on the pyrolysis characteristics and kinetic parameters of eucalyptus, *Ultrason Sonochem* 37 (2017) 47–55

[13] L. Cherpozat, É. Loranger, C. Daneault, Ultrasonic pretreatment effects on the bio-oil yield of a laboratory-scale slow wood pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 126, (2017) 31-38

[14] É. Loranger, M. Paquin, C. Daneault, B. Chabot, “Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor”, *Chem. Eng. J.* 178 (2011) 359–365

[15] É. Loranger, O. Pombert, V. Drouadaine, « Ultrasonic pre-treatments of wood chips used in a conventional pyrolysis and their effect on bio-oil composition and calorimetry », SAMPE Conference Proceedings, Long Beach, California, USA, May 23-26, 2016

[16] M. Paquin, É. Loranger, V. Hannaux, B. Chabot, C. Daneault, “The Use of Weissler Method for Scale-Up a Kraft Pulp Oxidation by TEMPO-Mediated System from a Batch Mode to a Continuous Flow-Through Sonoreactor”, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 103–108

[17] S. Koda, T. Kimura, T. Kondoc, H. Mitome, A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system, *Ultrason sonochem* 10.3 (2003): 149-156.

[18] M. Ashokkumar and T. J. Mason Sonochemistry Standard Article in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Published Online: 19 OCT 2007, DOI: 10.1002/0471238961.1915141519211912.a01.pub2

Chapitre 7 - Résultats complémentaires

7.1 Étude économique

La viabilité d'un projet s'évalue non seulement par son efficacité, mais aussi par son coût de mise en œuvre. Dans le cas présent, l'étude économique n'est que préliminaire puisque le projet n'est qu'à ses débuts. De plus, nous avons choisi de ne pas prendre en compte les coûts additionnels (acheminement du bois, broyage, séchage...), car les ultrasons n'ont d'influence que sur la pyrolyse. Les coûts additionnels ne s'en verront donc pas changés.

Nous cherchions dans un premier objectif à produire plus de bio-huile, sans pour autant donner beaucoup plus d'énergie. La pyrolyse à l'échelle du laboratoire utilisée pour ce projet requière une énergie de 43,1 MJ afin de produire 13.4% de bio-huile. Grâce au traitement ultrasonique, nous avons obtenu 25,4% de bio-huile, soit presque le double de la quantité de départ. Lorsque ce traitement utilise la pleine puissance (1000 W), il consomme 7,2 MJ, soit 16,7% de l'énergie investie au départ. De plus, nous avons démontré que le traitement donnait des résultats similaires, que ce soit à 1000 W ou à 500 W. Il est donc possible d'obtenir un résultat semblable avec moitié moins de puissance investie soit seulement 3,6 MJ ou 8,35%. (Tableau 7-1)

Tableau 7-1: Récapitulatif des énergie nécessaire pour la pyrolyse seule et les traitements ultrasonique optimaux à 1000 et 500 W

	Énergie nécessaire (MJ)	Énergie nécessaire (%)
Pyrolyse seule	43,1	100
Traitement à 1000 W	7,2	16,7
Traitement à 500 W	3,6	8,4

En conclusion, un investissement correspondant environ à 8% de l'énergie déjà investie au départ pour une pyrolyse conventionnelle à l'échelle du laboratoire, permet d'obtenir presque 2 fois plus de bio-huile et par conséquent 2 fois plus d'énergie. Il est

important de rappeler que cette estimation a été effectuée pour un temps de traitement de deux heures. Elle est la plus pessimiste puisque le traitement trouvé n'a pas été pleinement optimisé.

Synthèse et conclusion

Les recherches pour la découverte d'énergies biosourcées renouvelables à pris une place importante dans la communauté scientifique depuis que le remplacement des énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz de schist), est devenue une nécessité aux regards des problèmes de pollution qu'ils engendrent. Ces énergies ne sont pas renouvelables à l'échelle d'une vie d'homme et tendent à diminuer dangereusement. D'ici 2050, les réserves exploitables d'énergie fossiles auront été complètement utilisées si la hausse de la demande se maintient. C'est dans cette optique que de plus en plus de travaux s'intéressent à la conversion énergétique de la biomasse. Les transformations du maïs en éthanol et du soja en diésel ont donné des résultats plus qu'encourageants pour une utilisation comme carburant. Compte tenue des profits engendrés par cette transformation, la demande pour ces matières premières a augmenté, entraînant ainsi une augmentation de leurs prix. De plus, l'affectation de denrées alimentaires à la production d'énergie plutôt qu'à l'alimentation, a provoqué un « tollé » dans l'opinion publique, qui s'est indignée d'une telle utilisation alors que le problème de la famine n'a toujours pas sa solution.

Ainsi les recherches ont dû être réorientées. Au Canada, l'un des pays forestiers les plus importants au monde, l'utilisation du bois est toute trouvée. Cette ressource naturelle et abondante demeure la première source d'énergie renouvelable depuis que l'homme maîtrise le feu.

Dans le cadre du présent projet de recherche, nous avons choisi la pyrolyse pour la transformation du bois en énergie. Cette technologie déjà largement étudiée, permet d'obtenir une bio-huile qui constitue une source d'énergie grâce aux nombreux composés carbonés qu'elle contient. Afin de rendre ce procédé plus attrayant pour le remplacement des énergies fossiles, les rendements de la production de bio-huile doivent être améliorés car, malgré toutes les améliorations de procédé, ceux-ci atteignent uniquement 70%. Pour ce faire nous avons utilisé les capacités des ultrasons. Cette technologie récente, a en effet, déjà démontré ses capacités concernant la catalyse de réactions chimiques. Grâce à leur utilisation, les réactions chimiques sont moins longues, moins énergivores, demandent moins de produits chimiques et sont donc plus économiques et plus respectueuses de

l'environnement. C'est cette capacité des ultrasons à l'amélioration qui nous a séduit et poussé à les utiliser dans notre procédé. Néanmoins, le couplage de ces deux technologies, ne peut se faire directement car les matériaux composant les sondes ultrasoniques ne peuvent supporter les fortes températures d'une pyrolyse (500 °C). C'est pourquoi, nous nous sommes tournés vers un prétraitement de la biomasse.

Lors de la recherche bibliographique réalisée au début de ce projet, aucune littérature ne faisait état de la conséquence de l'utilisation des ultrasons sur la pyrolyse de la biomasse. Ce projet, a donc eu pour objectif premier de dégrossir les principaux axes de recherche. Depuis, les publications portant sur des sujets similaires à celui de ce projet se sont multipliées, ce qui démontre bien l'importance de telles recherches.

Une première étude a permis de démontrer la plus-value des ultrasons lorsqu'ils sont utilisés comme prétraitement de la biomasse en amont d'une pyrolyse. La production d'huile s'est vue doublée grâce au traitement optimal utilisé. Ces résultats ont été publiés dans le journal scientifique *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (Volume 126, Juillet 2017, pages 31-38). Il a également été démontré dans cette partie, qu'un wattage important n'était pas synonyme d'une augmentation du rendement en bio-huile. Au contraire, c'est en travaillant à 125W que le traitement s'est montré le plus rentable économiquement, au regard du pourcentage d'huile supplémentaire obtenu.

Notre deuxième étude a caractérisé l'effet de l'augmentation de température qui survient pendant le traitement ultrasonique sur l'efficacité de ce dernier. Nous avons démontré que les ultrasons, sans le support d'une température minimale, n'étaient pas suffisants pour un traitement efficace. En outre, c'est la synergie ultrasons - température qui permet au traitement d'être pleinement fonctionnel. Ce travail a été soumis au journal scientifique *Ultrasonic Sonochemistry* en février 2018.

Enfin la troisième étude portait sur la mise à l'échelle du prétraitement ultrasonique. Elle a été soumise au journal scientifique *Chemical Engineering Journal* en avril 2018. Il a été démontré que des conditions optimales pour le traitement dans un bain à ultrasons n'étaient pas nécessairement optimales pour une plus large échelle. Ainsi, cette dernière

étude nous a permis d'identifier les limitations de la mise à l'échelle et de montrer l'axe de recherche à poursuivre.

En conclusion, cette maîtrise a permis de dégager les principaux axes de recherche de ce projet. Le premier axe, correspondait au prétraitement de la biomasse par ultrasons, à l'échelle du laboratoire. Ces résultats n'ont été qu'un premier pas pour ce projet d'avenir. Il reste encore à explorer l'effet des ultrasons appliqués directement aux bio-huiles, ainsi que l'étude de l'effet des ultrasons sur les autres produits de la pyrolyse (biocharbon et gaz) et leurs valorisations.

Publications reliées à la maîtrise

1. Cherpozat, L., Loranger, É., Daneault, C., **2017**, “*Ultrasonic pretreatment effects on the bio-oil yield of a laboratory-scale slow wood pyrolysis*”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 126, pages 31-38.
2. Cherpozat, L., Loranger, É., Daneault, C., “*Temperature effect on the ultrasonic pretreatment efficiency of softwood prior to a conventional pyrolysis*”, Ultrasonic Sonochemistry (soumis en mars 2018)
3. Cherpozat, L., Loranger, É., Daneault, C., “*Ultrasonic pretreatment of soft wood biomass prior to conventional pyrolysis: Scale up limitation*”, Chemical Engineering Journal (soumis en avril 2018)

Bibliographie

- [1] El-barbary M.H., Philip H. Steele, Ingram, L., **2009** “*Characterization of Fast Pyrolysis Bio-oils Produced from Pretreated Pine Wood*”, Appl Biochem Biotechnol, 154:182–192
- [2] Kan, T., Strezov, V, Evans, T.J., **2016** “*Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters*”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 57: 1126–1140
- [3] Elliott, D.C., Beckman, D., Bridgwater, A.V., Diebold, J.P., Gevert, S.B., Solantausta, Y., **1991**, “*Developments indirect thermochemical liquefaction of biomass: 1983–1990*”, Energy Fuels, 5: 399–410.
- [4] Loranger, É., Pombert, O., Drouadaine, V., **2016**, “*Ultrasonic pre-treatments of wood chips used in a conventional pyrolysis and their effect on bio-oil composition and calorimetry*”, SAMPE Conference Proceedings, Long Beach, California, USA, May 23-26,
- [5] Yuan, T.-Q., Sun, S., Xu F. and Sun, R.-C., **2011**, “*Isolation and physico-chemical characterization of lignins from ultrasounds irradiated fast-growing poplar wood*” Bioressources, 6(1): 414-433.
- [6] Garcia, A., Gonzalez Alriols, M., Llano-Ponte, R. and Labidi, J., **2011**, “*Ultrasound-assisted fractionation of the lignocellulosic material*”, Bioressources Technology, 102: 6326-6330
- [7] Garcia, A., Erdocia, X., Gonzalez Alriols, M. and Labidi, J., **2012**, “*Effect of ultrasound treatment on the physicochemical properties of alkaline lignin*” Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 62: 150-158.
- [8] Cataldo, Franco, **1999** “*Ultrasound-induced cracking and pyrolysis of some aromatic and naphthenic hydrocarbons*” Ultrasonics Sonochemistry, 7: 35-43.

- [9] Bussemaker, M., Xu, F. and Zhang, D., **2013**, “*Manipulation of ultrasonic effects on lignocellulose by varying the frequency, particle size, loading and stirring*” Bioresource Technology, 148: 15-23.
- [10] Chen L. and Jiang, S. “*Degradation of lignin in aqueous solution by ultrasonic radiation*” International conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering Proceedings. Beijing, China, 11-13 june **2009**.
- [11] Watkins, D., Nuruddin, Md., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., Jeelani, A., **2015**, “*Extraction and characterization of lignin from different biomass resources*”, Journal of Materials research and technology, 4(1): 26-32
- [12] Luo, J., Fang, Z., R., Smith Jr, R.L., **2014**, “*Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels*”, Progress in Energy and Combustion Science, 41: 56e93
- [13] Jradi, K., Bideau, B., Chabot, B., Daneault, C., **2012**, “*Characterization of conductive composite films based on TEMPO-oxidized cellulose nanofibers and polypyrrole*”, Journal of Material Science, Vol 47 p 3752–3762
- [14] Bideau, B., Bras, J., Adaoui, N., Loranger, E., B., Daneault, C., **2017**, “*Polypyrrole/nanocellulose composite for food preservation: barrier and antioxidant characterization*”, Food Packaging and shelf life, 12, 1-8
- [15] Bideau, B., Cherpozat, L., Loranger, E., B., Daneault, C., **2016**, “*A conductive nanocomposite based on TEMPO oxidized cellulose and poly(N-3-aminopropylpyrrole-co-pyrrole)*”, Industrial Crops and Products, 93, 139-141.
- [16] Stevanovic, T., Perrin, D., **2009**, “*Chimie du bois*”, Chapitre 3 : La cellulose, édition pressepolytechnique et universitaire romandes, p 87-99.
- [17] Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, A., Sain, M., **2008**, “*Cellulosic nanocomposites*”, Bioresources, Vol. 3, no 3, p. 929-980.

- [18] Tang, L., Han, J., Jiang, Z., Chen, S., Wang, H., **2015**, “*Flexible conductive polypyrrole nanocomposite membranes based on bacterial cellulose with amphiphobicity*”, Carbohydrate polymers Vol 117 p 230-235.
- [19] Mullera, D., C. R. Rambob, L. M. Portoc, W. H. Schreinerd, G. M.O. Barraa, **2013**, “*Structure and properties of polypyrrole/bacterial cellulose nanocomposites*”, Carbohydrate Polymers Vol 94 p 655– 662
- [20] Li, M.F., Sun, S.N., Xu, F., Sun, R.C., **2012**, “*Ultrasound-enhanced extraction of lignin from bamboo (Neosinocalamus affinis): Characterization of the ethanol-soluble fractions*”, Ultrasonics Sonochemistry, 19: 243–249
- [21] Imam, T., Capareda, S., **2010**, “*Characterization of Bio-Oil, Syn-Gas and Bio-Char from Switchgrass Pyrolysis at Various Temperatures*”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, doi:10.1016/j.jaap.2011.11.010
- [22] Guo, M., Bi, J.G., **2015**, “*Characteristics and applications of co-pyrolysis of coal/biomass blends with solid heat carrier*”, Fuel Processing Technology, 138, 743-749
- [23] Moletta, R., **2008**, “*Méthanisation de la biomasse*”, Techniques de l'ingénieur. Bioprocédés A., vol. BIO1, n° BIO5100, [BIO5100.1-BIO5100.22] [bibl.: 9 ref].
- [24] Godon, J.J. **2008**, “*Aspects biochimiques et microbiologiques de la méthanisation*”, In Moletta, R., La méthanisation (chap. 3, p. 61-85). Paris, Éditions Tec & Doc
- [25] Gupta, A., Verma, J.P., **2015**, “*Sustainable bio-ethanol production from agro-residues A review*”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 41: 550–567
- [26] Cheng, J.J., **2009**, “*Biomass to Renewable Energy Processes*”, CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, USA.

- [27] “Cogénération : Production combine de chaleur et d’électricité”, site internet <http://www.clarke-energy.com/fr/chp-cogeneration/> consulté le 01/08/2017
- [28] Toor, S.S., Rosendahl, L., Rudolf, A., **2011**, “*Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies*”, Energy, 36: 2328e2342
- [29] Chen, W.H., Lin, B.J., Huang, M.Y., Chang, J.S., **2015**, “*Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review*”, Bioresource Technology 184: 314–327
- [30] Fondation d’entreprise ALCEN pour la connaissance des énergies. “*Newletters : Le fil info énergies : Gazéification*”, <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/gazeification> 4 juil. **2011**
- [31] Bénassy-Quéré, A., Chevallier, A., **2011**, “*Les prix agricoles*”, L’économie mondiale 2012, pages 89-103, Édition La Découverte
- [32] Wana, Y., Chen, P., Zhang, B., Yang, C., Liu, Y., Lin, X., Ruan, R., **2009**, “*Microwave-assisted pyrolysis of biomass: Catalysts to improve product selectivity*”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 86:161-167
- [33] Bridgwater, AV, **2012**, “*Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*”, Biomass Bioenergy, 38: 68–94.
- [34] Bridgwater, A.V., **1999**, “*Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids*”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51: 3–22
- [35] Deglise, X., **1982**, “*Les conversions thermochimiques du bois*”, Revue forestière française, Vol 34 No 4, p. 249-270
- [36] Ringer, M., Putsche, V., and Scahill, J., “*Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis*”, Technical Report NREL/TP-510-37779 November **2006**

- [37] Stefanidis, S.D., Kalogiannis, K.G., Iliopoulou, E.F., Michailof, C.M., Pilavachi, P.A., Lappas A.A., **2014**, “*A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin*”, JAnalApplPyrol, 105: 143–50.
- [38] Yang, H.P., Yan, R., Chen, H.P., Lee D.H., Zheng, C.G., **2007**, “*Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*”, Fuel, 86: 1781–8.
- [39] Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., et al., **2014**, “*Biochar as asorbent for contaminant management in soil and water: a review*”, Chemosphere, 99: 19–33.
- [40] Hossain, M.K., Strezov, V., Chan, K.Y., Ziolkowski, A., Nelson, P.F., **2011**, “*Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of waste water sludge biochar*”, J Environ Manag, 92: 223–8.
- [41] Demirbas, A., **2007**, “*The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis*”, Fuel Process Technol, 88: 591–7.
- [42] Karnjanakom, S., Guan, G., Asep, S., Du, X., Hao, X., Yang, J., Samart, C. and Abudulaab, A., **2015**, “*A green method to increase yield and quality of biooil: ultrasonic pretreatment of biomass and catalytic upgrading of bio-oil over metal (Cu, Fe and/or Zn)/g-Al₂O₃*”, RSC Adv., 5: 83494
- [43] Wang, Y., Wu, L., Wang, C., Yu, J., Yang, Z., **2011**, “*Investigating the influence of extractives on the oil yield and alkane production obtained from three kinds of biomass via deoxy-liquefaction.*”, Bioresour Technol, 102: 7190–5.
- [44] Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G., Jensen, A.D., **2011**, “*A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels*”, Appl Catal A-Gen, 407: 1–19

- [45] Oasmaa, A., Kuoppala, E., Ardiyanti, A., Venderbosch, R.H., Heeres, H.J., **2010**, “*Characterization of hydrotreated fast pyrolysis liquids*”, Energy Fuels, 24: 5264–72
- [46] Cheng, D., Wang, L., Shahbazi, A., Xiu, S., Zhang, B., **2014**, “*Catalytic cracking of crude bio-oil from glycerol-assisted liquefaction of swine manure*”, Energy Conversion and Management, 87: 378–384
- [47] Shuangning, X., Abolghasem. S., **2012**, “*Bio-oil production and upgrading research: A review*”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16: 4406–4414
- [48] Diebold, J.P., **2002**, “*A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis biooils*”, In: Bridgwater AV, editor. Fast pyrolysis of biomass, a handbook, vol. 2. UK: CPL Press; p. 243e92
- [49] Williams, P.T., Besler, S., **1996**, “*The influence of temperature and heating rate on the pyrolysis of biomass*”, Renew Energy, 7: 233–50.
- [50] Erlich, C., Bjornbom, E., Bolado, D., Giner, M., Fransson, T.H., **2006**, “*Pyrolysis and gasification of pellets from sugarcane bagasse and wood*”, Fuel, 85: 1535–40.
- [51] Isaksson, J., Asblad, A., Berntsson, T., **2013**, “*Influence of dryer type on the performance of a biomass gasification combined cycle co-located with an integrated pulp and papermill*”, Biomass Bioenergy, 59: 336–47.
- [52] Carpenter, D., Westover, T.L., Czernik, S., Jablonski, W., **2014**, “*Biomass feed stocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feed stock and pre- treatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors*”, GreenChem, 16: 384–406.
- [53] Uslu, A., Faaij, A.P.C., Bergman, P.C.A., **2008**, “*Pre-treatment technologies and their effect on international bioenergy supply chain logistics: Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation*”, Energy, 33: 1206–23.

- [54] Boateng, A.A., Mullen, C.A., **2013**, “*Fast pyrolysis of biomass thermally pretreated by torrefaction*”, JAnalApplPyrol, 100:95–102.
- [55] Zheng, A.Q., Zhao, Z.L., Chang, S., Huang, Z., Wang, X.B., He, F., et al., **2013**, “*Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corn cobs*”, Bioresour Technol, 128: 370–7.
- [56] Ren, S.J., Lei, H.W., Wang L, Bu Q, Chen SL, Wu J, et al., **2013**, “*The effects of torrefaction on compositions of bio-oil and syngas from biomass pyrolysis by microwave heating*”, BioesourTechnol, 135: 659–64
- [57] Chen, H.Z., Liu, Z.H., **2015**, “*Steam explosion and its combinatorial pretreatment refining technology of plant biomass to bio-based products*”, BiotechnolJ, 10: 866–85.
- [58] Wang, H., Srinivasan, R., Yu, F., Steele, P., Li, Q., Mitchell, B., **2011**, “*Effect of acid, alkal and steam explosion pretreatments on characteristics of bio-oil produced from pinewood*”, Energy Fuels, 25: 3758–64.
- [59] Biswas, A.K., Umeki, K., Yang, W.H., Blasiak, W., **2011**, “*Change of pyrolysis characteristics and structure of woody biomass due to steam explosion pretreatment*” Fuel Process Technol, 92: 1849–54.
- [60] Williams, P.T., Horne, P.A., **1994**, “*The Role of Metal-Salts in the Pyrolysis of Biomass*” Renew. Energy, 4: 1–13.
- [61] Eom, I.Y., Kim, J.Y., Kim, T.S., Lee, S.M., Choi, D., Choi, I.G., et al., **2012**, “*Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass*”, Bioresour. Technol., 104: 687–94.
- [62] Carrier, M., Neomagus, H.W., Gorgens, J., Knoetze, J.H., **2012**, “*Influence of chemical pretreatment on the internal structure and reactivity of pyrolysis chars produced from sugarcane bagasse*” Energy Fuels, 26: 4497–506.

- [63] Hallett, J.P., Welton, T., **2011**, “*Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis.2.*” Chem. Rev., 111: 3508–76.
- [64] Jiao, T.T., Zhuang, X.L., He, H.Y., Zhao, L.H., Li, C.S., Chen, H.N., et al., **2015**, “*Anionic liquid extraction process for the separation of indole from wash oil*” Green Chem., 17: 3783–90.
- [65] Tan, H.T., Lee, K.T., **2012**, “*Understanding the impact of ionic liquid pretreatment on biomass and enzymatic hydrolysis*” Chem. Eng. J., 183: 448–58.
- [66] Brandt, A., Grasvik, J., Hallett, J.P., Welton, T., **2013**, “*Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids*” GreenChem, 15: 550–83.
- [67] Zhang, J.F., Feng, L., Wang, D., Zhang, R.H., Liu, G.Q., Cheng G., **2014**, “*Thermogravimetric analysis of lignocellulosic biomass with ionic liquid pretreatment*” Bioresour Technol, 153: 379–82.
- [68] Valery, B.A., Nazim, C., Sparling, R., Berlin, A., Levin, D.B., **2011**, “*Biomass pretreatment: Fundamentals toward application*”, Biotechnology Advances, 29: 675–685.
- [69] Pandey, K.K., Pitman, A.J., **2003**, “*FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi*” Int. Biodeterior. Biodegrad., 52: 151–60.
- [70] Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F.Q., Li, Y.B., **2014**, “*Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production*” Prog. Energy Combust Sci, 42: 35–53.
- [71] Lou, R., Wu, S.B., **2011**, “*Products properties from fast pyrolysis of enzymatic/mild acidolysis lignin*” Appl Energy, 88: 316–22

- [72] Freel, B.A., Graham, R.G., Huffman, D.R., **1996**, “*Commercial aspects of rapid thermal processing (RTM)*” In: Bridgwater AV, Hogan E, editors. “Bio-oil production and utilization”. Newbury, UK:CPL Press, p.86–95.
- [73] Strenziok, R., Hansen, U., Künster, H., **2001**, “*Combustion of Bio-oil in a gas turbine*” In: Bridgwater AV, editor. “Progress in thermochemical biomass conversion”. Oxford: BlackwellScience; p.1452–8.
- [74] Solantausta Y., Nylund N.O., Westerholm M., Koljonen T., Oasmaa A., **1993**, “*Wood-pyrolysis oil as fuel in a diesel-power plant*” Bioresour Technol, 46: 177–188.
- [75] Mason, T.J., Cintas, P. “Sonochemistry”, Handbook of Green Chemistry and Technology, Pages: 372–396, 2007 Published Online: 12 NOV **2007**, DOI: 10.1002/9780470988305.ch16
- [76] Leong, T., Ashokkumar, M., Kentish, S., **2011**, “*The fundamentals of power ultrasound – A review*” Acoustics Australia, 39: 54-63
- [77] Ashokkumar, M., Mason, T.J., “Sonochemistry” Standard Article, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Published Online: 19 OCT **2007**, DOI: 10.1002/0471238961.1915141519211912.a01.pub2
- [78] Mettin, R., Cairós, C., Troia, A., **2015**, “*Sonochemistry and bubble dynamics*”, Ultrasonics Sonochemistry, 25: 24–30
- [79] Santos, H.M., Lodeiro, C. and Capelo-Martinez, J.-L., **2009**, “*The power of Ultrasound*” Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- [80] De la Rochebrochard d’Auzay, S., Blais, J.-F. and Naffrechoux, E., **2010**, “*Comparison of characterization methods in high frequency sonochemical reactors of differing configurations*” Ultrason. Sonochem., 17: 547-554.

- [81] Eller, A. and Flynn, H.G., **1965**, “*Rectified diffusion during nonlinear pulsations of cavitation bubbles*” J. Acoust. Soc. Am., 37 (3): 493-&
- [82] Bremond, N., Arora, M., Dammer, S.M., Lohse, D., **2006**, “*Interaction of cavitation bubbles on a wall*”, Phys Fluids, 18 (12):121505
- [83] Saleh, B., Ezz El-Deen, A., Ahmed, S.M., **2011**, “*Effect of liquid viscosity on cavitation damage based on analysis of erosion particles*” J Eng Sci, Assiut University, Vol. 39, No 2, pp. 327-336.
- [84] Loranger, É., Paquin, M., Daneault, C., Chabot, B., **2011**, “*Comparative study of sonochemical effects in an ultrasonic bath and in a large-scale flow-through sonoreactor*”. Chem Eng J, 178: 359-365.
- [85] He, Z., Wang, Z., Zhao, Z., Yi, S., Mu, J., Wang, X., **2017**, “*Influence of ultrasound pretreatment on wood physiochemical structure*”, Ultrasonics Sonochemistry, 34, 136–141
- [86] Schmidt, M.W.I., Rumpel, C., Kögel-Knabner, I., **1999**, “*Evaluation of an ultrasonic dispersion procedure to isolate organomineral complexes from soils*”, 50: 87-94
- [87] Paquin, M., Loranger, É., Hannaux, V., Chabot, B., Daneault, C., “*The Use of Weissler Method for Scale-Up a Kraft Pulp Oxidation by TEMPO-Mediated System from a Batch Mode to a Continuous Flow-Through Sonoreactor*”, Ultrason. Sonochem. 20 (2013) 103–108